# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 26 FÉVRIER 1951.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE JAVILLIER.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Président souhaite la bienvenue à MM. Émilio Segré, Professeur à l'Université de Californie, et Carlos Chagas, Professeur à l'Université du Brésil (Rio de Janeiro), qui assistent à la séance.

M. le Président annonce à l'Académie le décès de M. Georges Denigès, Correspondant pour la Section de Chimie, survenu le 20 février 1951.

Notice nécrologique sur Georges Denigès,

par M. Maurice Javillier.

L'une des plus marquantes figures de la Chimie analytique et de la Biochimie vient de disparaître. Georges Denigès, Correspondant de l'Académie pour la Section de Chimie, Professeur honoraire à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux, est mort le 20 février dans sa 92° année.

Dès l'âge de 20 ans, Denigès se passionne pour la Chimie expérimentale et publie déjà ses premiers essais. Il conquiert les grades de Docteur en Médecine, Pharmacien supérieur, Docteur ès sciences. Il passe par tous les stades de la hiérarchie universitaire : préparateur, chef de travaux, agrégé, chargé de cours, enfin professeur dans la chaire de Chimie biologique et médicale fondée en 1898 à son intention.

Il est difficile de rendre compte d'une carrière scientifique aussi nourrie que fut celle de Denigès. Dès qu'il est aux prises avec les difficultés de l'enseignement, il recherche, pour les ions même usuels, des réactions fines, spécifiques, d'exécution simple, pour que ses élèves aboutissent à des identifications sûres. Un exemple : pour le chlore, il tire parti de la propriété qu'ont les hypochlorites de donner avec un mélange d'aniline et phénol un indo-

phénol bleu. Dans l'atmosphère du tube à essai où l'on traite un chlorure par l'acide sulfurique en présence de permanganate, on capte, au moyen d'une baguette de verre imprégnée de soude, un peu du chlore qui se dégage; celui-ci se transforme en chlorure et hypochlorite; la baguette portée dans l'aniline phéniquée produit la réaction caractéristique.

Denigès établit pour brome et iode, pour soufre, sélénium, tellure et leurs dérivés oxygénés, pour les produits d'oxydation de phosphore, antimoine, bismuth, pour les ions sodium, potassium, calcium, baryum, strontium, magnésium, fer, nickel, cobalt, manganèse, cuivre, argent, plomb, mercure, des réactions élégantes et fines.

Il en est de même pour une foule de composés organiques, biologiques notamment, dont l'identification est demandée à des réactions colorées ou à des microcristaux caractéristiques. Un exemple : l'alloxane donne de l'oxaluramide peu soluble lorsqu'on la met en présence d'ammoniaque et de cyanure, ce dernier agissant comme catalyseur. Or le composé obtenu a un aspect cristallin très spécial. Denigès utilise ces faits à la caractérisation de l'acide cyanhydrique. D'un seul haricot à glucoside cyanogénétique, l'on peut faire dégager plus d'acide cyanhydrique qu'il n'en faut pour obtenir, dans les conditions opportunes, les cristaux d'oxaluramide et caractériser par là le nitrile formique.

Pour un nombre considérable de principes intéressant la Chimie végétale ou médicale, Denigès a ainsi donné de délicates et ingénieuses méthodes d'identification. Il fallait pour arriver à un tel résultat une connaissance profonde de la Chimie et un exceptionnel talent de mise en œuvre des réactions.

Énoncer ces travaux, s'inspirant d'une même pensée, mais un peu dépourvus de lien les uns avec les autres, c'est donner une inexacte idée de l'œuvre de Denigès. Il a, en fait, poursuivi une série de recherches systématiques et de longue haleine, dont je cite quelques-unes : l'acidité urinaire (thèse de Médecine); les lactoses (thèse de Pharmacie); combinaisons des sulfites et autres sels avec les amines aromatiques (thèse de Sciences); la méthode cyanimétrique et ses applications (dosages de l'argent, des chlorures. bromures, iodures, iodates, de l'iode organique, des composés xanthouriques, de la théobromine, de l'hydroxylamine, de l'arsenic, et, par des voies détournées, du mercure, des protéines, etc.); obtention de nouvelles combinaisons mercuro-organiques (par action du sulfate de mercure sur les carbures éthyléniques et thiophéniques, sur divers aldéhydes et cétones) et applications (diagnose de divers carbures et alcools, dosage de l'acétone et de substances génératrices d'acétone, du thiophène, etc.); la méthode chronométrique, basée sur la relation entre la concentration d'une substance et le délai d'apparition d'un louche dû, en de certaines conditions, à une réaction d'insolubilisation (dosage de formol, acétone, acide malonique, etc.); diagnose des alcools, notamment des polyalcools, par transformation en composés aldéhydiques ou cétoniques donnant des combinaisons hydraziniques facilement identifiables; la céruléo-molybdométrie, basée sur la formation d'un oxyde bleu de molybdène et de ses combinaisons avec les acides phosphorique et arsénique; l'acide azothydrique N<sub>3</sub>H et ses rapports avec les acides halogénés binaires; le groupe trimercurique HgX<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub> dans les combinaisons complexes du mercure; l'intoxication arsenicale, etc.

Il est vraiment impossible, dans une brève notice, de donner une idée d'une œuvre aussi variée, qui a donné lieu à environ 600 notes ou mémoires.

Après avoir brillamment consacré 50 ans à l'enseignement et à la recherche, G. Denigès, admis à la retraite, a continué à travailler dans son laboratoire personnel. Membre non résidant de l'Académie de Médecine, il avait été élu, en 1937, Correspondant de notre Compagnie. Il avait été mis sur les rangs pour une place de Membre non résidant.

Son œuvre vaut non seulement par la multiplicité des faits découverts et des méthodes instituées, mais par quelque chose de plus haut. Denigès fut un précurseur dans le domaine de la Microchimie, qui donne au Biochimiste et au Médecin des moyens d'enquête d'une si belle fécondité. Il n'est peut-être pas de chimiste de ce temps qui n'ait eu l'occasion de mettre en œuvre quelqu'une de ses méthodes et on le pouvait faire avec confiance et sécurité, car c'était un technicien d'une éminente valeur. Il n'est pas non plus d'homme de laboratoire ou d'étudiant-chimiste qui n'ait eu entre les mains son Précis de Chimie analytique, si plein de faits, si clair, si riche en idées générales dans un domaine où beaucoup pensent à tort qu'il n'y a place que pour des détails techniques.

Denigès était un homme simple, modeste, désintéressé, qui a sacrifié beaucoup de ses propres moyens matériels à l'exécution de ses travaux; il était éloigné de toute intrigue et même de tout désir de faire telle légitime démarche pouvant servir sa carrière.

Il a conservé jusqu'à ses derniers jours un esprit admirablement actif et clair, un jugement pénétrant sur les hommes, qui s'alliait à une parfaite bienveillance. Il quitte ce monde, entouré du respect et de l'estime de tous. Il a gagné sa dernière demeure dans la stricte simplicité voulue par lui.

A ses enfants, petits-enfants et arrière-petits-enfants, Madame et le Professeur Louis Chelle, Madame et le Docteur Jean Chelle et leur famille, à l'Université de Bordeaux, j'adresse l'expression de notre très vive sympathie.

RADIO-ENDOCRINOLOGIE. — Sur la pénétration de la thyroxine dans le lobe postérieur de l'hypophyse. Note de MM. Robert Courrier, Alain Horeau, Maurice Marois et François Morel.

Nous avons constaté antérieurement (¹) que l'iode ionique et l'iode thyroxinien se comportent d'une façon différente à l'égard de l'hypophyse du Lapin. Nous avions conclu qu'il est vraisemblable que la thyroxine pénètre dans cet organe de façon élective. Nous apportons une confirmation de ce fait, en y ajoutant des résultats nouveaux.

Par fixation d'I<sup>134</sup> sur la diiodothyronine (<sup>2</sup>), nous avons obtenu une thyroxine d'une radioactivité spécifique particulièrement élevée : 30 millicuries pour 12<sup>m5</sup>, 5 de thyroxine; ce qui nous a permis, au moment de l'expérience, de déceler avec précision le 10/1000 de γ (70 impulsions par

minute au compteur de Geiger).

La pureté de cette thyroxine a été vérifiée de deux manières :

1º par dilution isotopique: on ajoute à quelques  $\gamma$  de thyroxine marquée,  $25^{mg}$  de thyroxine ordinaire en solution sodique, et l'on purifie à fond cet ensemble par dissolution, reprécipitation et cristallisation du sel de potassium. La mesure de la radioactivité spécifique montre que la pureté de la thyroxine marquée est supérieure à 95%;

2° par radiochromatographie sur papier : la radioactivité du chromatogramme est concentrée sur une tache unique dont la localisation est celle de la

thyroxine (3).

Nous avons injecté cette thyroxine marquée par la voie veineuse à différentes espèces animales (Lapin, Cobaye, Rat, Chat, Singe, Coq). Les animaux traités sont sacrifiés deux heures après l'administration, et l'on prélève chez eux: sang, plasma, hypophyse et différents organes.

Pour pouvoir affirmer une pénétration élective de la thyroxine marquée dans l'hypophyse, il faut être sûr que la radioactivité de cette glande dépasse celle du sang et des liquides extra-cellulaires qu'elle contient. C'est certainement le cas quand le rapport des radioactivités 1<sup>mg</sup> d'hypophyse/1<sup>mg</sup> de sang est plus grand que 1. Toutefois, même inférieur à 1, ce rapport laisse encore subsister la possibilité d'une pénétration plus discrète de l'hormone dans

(2) A. Horeau et P. Süb, Bull. Soc. Chimie biologique, 27, 1945, p. 483.

<sup>(1)</sup> F. Joliot, R. Courrier, A. Horeau et P. Süe, Comptes rendus, 218, 1944, p. 769; R. Courrier, A. Horeau, M. Marois et F. Morel, C. R. Soc. Biol., 143, 1949, p. 935; R. Courrier, A. Horeau, J. Jacques, M. Marois, F. Morel et P. Süe, Comptes rendus, 229, 1949, p. 275.

<sup>(3)</sup> Expérience effectuée par R. Michel suivant la technique de J. Roche, M. Jutisz, S. Lissitzky et R. Michel, Comptes rendus, 231, 1950, p. 723.

l'hypophyse, puisque pour l'organisme entier nous trouvons dans ces expériences de 0,30 à 0,35 pour le rapport suivant :

radioactivité injectée par milligramme de poids d'animal radioactivité trouvée par milligramme de sang

Chez le Lapin mâle, pesant de 1,5 à 2kg, nous avons obtenu les chiffres suivants pour le rapport des radioactivités : 1mg d'hypophyse/1mg de sang :

après injection de 257 de thyroxine par kilogramme d'animal : 1,6 en moyenne sur cinq animaux;

après injection de 2507 de thyroxine par kilogramme d'animal : 1,8 en moyenne sur quatre animaux.

Le rapport étant plus grand que 1, l'iode thyroxinien a donc pénétré de façon élective dans l'hypophyse du Lapin. Nous pouvons affirmer que c'est bien la thyroxine marquée qui pénètre dans la glande : nous avons vérifié le fait par dilution isotopique, par chromatographie sur papier, et par extraction butylique selon le procédé classique de N. F. Blau (4).

Nous avons réalisé la même expérience chez des lapins ayant reçu un traitement préalable à l'hormone thyréotrope ou à un antithyroïdien (propylthiouracil). Les rapports de radioactivité obtenus ne présentent pas de différences notables quand on les compare à ceux enregistrés chez des lapins normaux; peut-être voit-on une légère diminution sous l'influence du propylthiouracil?

#### Lapins.

Traitement.	Dose injectée (γ/kg).	Nombre d'animaux.	$\frac{\text{Hypophyse}}{\text{Sang}}.$	
Témoins	$\cdot \cdot \left\{ egin{array}{c} 25 \\ 250 \end{array} \right.$	5 4	1,6	
Hormone thyréotrope	25	5 5	1,8	
Antithyroïdien	$\begin{pmatrix} 25 \\ 250 \end{pmatrix}$	5	1,3	

Nous avons répété l'expérience chez les lapins normaux, en mesurant séparément les radioactivités de l'hypophyse antérieure et de l'hypophyse postérieure. Des mâles de 2<sup>kg</sup> environ reçoivent 50° de thyroxine marquée par kilogramme dans la veine marginale de l'oreille. Deux heures après l'injection, nous avons noté les résultats moyens suivants:

pour l'hypophyse antérieure, radioactivité: 1<sup>mg</sup> hypophyse/1<sup>mg</sup> sang = 0,58; pour l'hypophyse postérieure, radioactivité: 1<sup>mg</sup> hypophyse/1<sup>mg</sup> sang = 4,38. C'est donc dans l'hypophyse postérieure du Lapin que la thyroxine se

<sup>(4)</sup> J. Biol. Chem., 110, 1935, p. 351.

concentre. Ce résultat présente sans doute une importance physiologique à souligner.

Nous avons poursuivi des recherches analogues chez d'autres espèces. Nous en indiquerons brièvement les résultats dans un second tableau :

Espèces.	Dose de thyroxine (γ/Kg).	Anté-hypophyse Sang	Post-hypophyse Sang	Hypophyse totale Sang
Chat	50	0,42	0,42	0,42
Cobaye		0,48	0,47	6,48
Rat	- W	0,53	0,85	0,57
Coq	150	0,74	0,93	0,80
Singe (cercopithèqu callitriche o')	e } 50	0,41	1,67	0,97
Lapin		0,58	4,38	1,38

Signalons que nous n'avons trouvé de concentration de thyroxine ni dans le testicule, ni dans la glande sous-maxillaire. Ce résultat négatif s'ajoute à ceux obtenus antérieurement (myocarde, surrénale, etc.).

En conclusion, parmi les organes que nous avons étudiés, le seul dans lequel la thyroxine se concentre est l'hypophyse. Mais le résultat est variable selon les espèces. Chez les animaux où nous avons décelé le phénomène, c'est dans l'hypophyse postérieure que la thyroxine pénètre davantage.

CHIMIE ORGANIQUE. — Étude du mécanisme de la saccharification de l'aldéhyde formique sous l'influence de dérivés calciques. Note (\*) de MM. RAYMOND CORNUBERT et JEAN PEYRADE.

L'accélération du processus de saccharification du formaldéhyde par le carbonate de calcium agissant en présence d'une petite quantité de sa chaux, provient du fait que cette chaux, dans une première phase, engendre rapidement une petite quantité de sucre qui, par autocatalyse, accélère la saccharification qui se produit plus lentement dans une deuxième phase sous l'influence du carbonate de calcium.

Dans une première Note (1) nous avons décrit l'intervention variable des diverses formes de carbonate de calcium lors de la saccharification du formal-déhyde. Par ailleurs nous avons montré que l'addition d'un peu de chaux au carbonate dont elle est issue, hâte fortement la conversion en sucre (2).

L'étude a été réalisée en examinant la disparition du formaldéhyde en fonction du temps d'après les techniques déjà utilisées par l'un de nous et Claude Renaud (3); elle a conduit aux courbes suivantes : courbes 1 : consommation

<sup>(\*)</sup> Séance du 19 février 1951.

<sup>(1)</sup> R. CORNUBERT et J. PEYRADE, Comptes rendus, 230, 1950, p. 600.

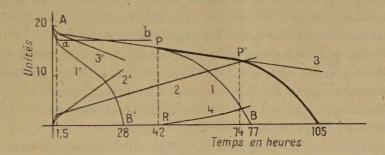
<sup>(2)</sup> R. CORNUBERT, P. ANZIANI, A. AUBRY et J. PEYRADE, Bull. Soc. chim. France, 1947, p. 402.

<sup>(3)</sup> R. Cornubert et Cl. Renaud, Comptes rendus, 230, 1950, p. 897.

globale de l'aldéhyde (unité: 1<sup>s</sup> H — CHO par litre); courbes 2: calcium dissous (unité: 0<sup>s</sup>, 2 Ca par litre), ce qui a fait connaître les courbes 3 (unité: 1<sup>s</sup> H — CHO par litre) donnant la quantité d'aldéhyde formique convertie par dismutation en alcool méthylique et formiate de calcium (nous avons vérifié que tout le calcium dissous se retrouve à l'état de formiate, ce qu'ont corroboré des dosages de méthanol dès l'instant où celui-ci existe en quantité suffisante); courbes 4: pouvoir réducteur à froid (unité: 0<sup>cm³</sup>, 2 d'hyposulfite N/10).

Toutes les expériences ici décrites ont fait employer i litre d'une solution de formaldéhyde à 20<sup>5</sup> par litre et il a toujours été fait usage d'un certain carbonate précipité. Elles ont été effectuées à l'ébullition.

1° Action du seul carbonate de calcium (10°). — On observe que la droite 3 se superpose jusqu'en P avec la courbe 1, l'abscisse de P coïncidant pratiquement avec l'apparition R du pouvoir réducteur à froid.



2º Action de la chaux (0<sup>s</sup>,5). — La courbe de consommation Aab de l'aldéhyde formique tombe jusqu'à disparition de la totalité de la chaux, qu'on retrouve à l'état de formiate; il y a simultanément production de 1<sup>s</sup>,9 de sucre. A ce moment l'évolution du système s'arrête.

3º Action du carbonate de calcium (9<sup>3</sup>, 5) et de sa chaux (0<sup>3</sup>, 5). — La courbe de disparition du formaldéhyde représente alors l'ensemble des deux précédentes courbes 1, la partie A a correspond à l'action de la chaux et la partie a B' à celle du carbonate de calcium.

Pour ce qui est des expériences relatives à l'action du seul carbonate de calcium, il fallait d'abord savoir si le formiate de calcium et l'alcool méthy-lique sont des catalyseurs de la réaction nécessitant cependant une certaine concentration pour révéler leur efficacité; or il n'en est rien et ce seraient même plutôt des retardateurs. De plus, la reconstitution du système en P d'après les dosages effectués, donc en partant de 15g de formaldéhyde par litre et spécialement des quantités trouvées de méthanol pur et de formiate de calcium pur, n'a pu faire éviter l'observation d'une période d'induction PP (courbe en trait gras). Il fallait donc penser que le système au point P contient le véritable accélérateur du phénomène de saccharification formé à l'état de trace le long de la branche AP. Effectivement, en reconstituant de nouveau le

système au point P, mais avec du formiate de calcium brut isolé au cours d'une expérience arrêtée au point P, la période d'induction a été supprimée et la branche PB a été pratiquement retrouvée; le phénomène de la saccharification est donc déclenché en P par une matière qui n'a pu être décelée ni par le pouvoir réducteur ni par les réactions colorées que présentent les sucres. C'est cependant à une trace de sucre qu'il faut songer, car nous avons noté que les sucres préparés par saccharification du formaldéhyde suppriment la période d'induction et font retrouver la branche PB [Schmalfuss (4), travaillant avec de la magnésie à 120°, a déjà observé cette influence du sucre].

Ceci est aussi conforme aux résultats de Langenbeck (5) qui a montré que la saccharification de l'aldéhyde formique est accélérée par divers sucres purs en présence de chaux et tout spécialement par la dihydroxyacétone et un peu moins énergiquement par l'aldéhyde glycolique, substances caractérisées par A. et H. Euler (6) lors de cette saccharification. Un essai d'estimation de la quantité de sucre existant au point P par mesure du poids équivalent de dihydroxyacétone nous a fait noter que la concentration de 6,25.10-3 g de dihydroxyacétone par litre de solution aqueuse représente la limite de décèlement certain du pouvoir réducteur de ce corps. Par ailleurs une mesure du pouvoir réducteur au point P a fait connaître un pouvoir réducteur équivalent à une quantité comprise entre 6,25 et 25<sup>ms</sup> de dihydroxyacétone par litre.

Des expériences faites avec la dihydroxyacétone pure nous ont montré, dans une première série d'essais, l'influence très marquée de 25<sup>mg</sup> de dihydroxyacétone par litre sur le phénomène de saccharification, mais dans une deuxième série 100<sup>mg</sup> ont eu le même effet que 12<sup>mg</sup>, 5 dans la première. Le phénomène est donc encore plus compliqué qu'on pouvait le supposer.

EMBRYOLOGIE. — Évolution des ébauches blastiques chez l'embryon de quelques Madréporaires. Note (\*) de M. Constantin Dawydoff.

Dans la Note précédente (¹) nous avons laissé l'embryon des Madréporaires (Seriatopora, Pœcillopora) au stade diploblastique. A ce stade de périgastrula la partie la plus importante du matériel dont se compose le feuillet endodermique est concentrée sur la périphérie de la masse vitelline de l'ébauche, immédiatement sous l'ectoderme qui est déjà organisé en un épithélium régulier.

<sup>(\*)</sup> Bioch. Z., 185, 1927; p. 70.

<sup>(5)</sup> Die Naturwissenschaften, 1942, p. 30.

<sup>(6)</sup> Ber. d. Chem. Ges., 39, 1906, p. 39.

<sup>(\*)</sup> Séance du 19 février 1951.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 251, 1950, p. 1183.

Endoderme. — Il importe de noter que l'endoderme des Madréporaires que j'ai étudié se compose de deux ébauches. En effet, outre cette agglomération subpériphérique des éléments endodermiques qui forme une couche dense, continue et franchement délimitée, je trouve toujours un autre composant de l'endoderme représenté par des cellules isolées, dispersées de-ci de-là, en désordre, dans la masse vitelline centrale de l'embryon. L'analyse ultérieure montre que ce deuxième composant du feuillet endodermique est appelé à jouer le rôle temporaire, purement physiologique : celui des vitellophages. Il est donc possible de distinguer dans la gastrula des Madréporaires deux ébauches de l'endoderme, un endoderme plastique, constructif et un endoderme abortif.

Une fois la différenciation des feuillets fondamentaux terminée, commence la formation de la cavité gastrale. Cette dernière s'ébauche dans la moitié supérieure, orale, de l'embryon et sa première apparition est indiquée par la formation dans cette région d'une fissure qui sépare la couche endodermique de la masse vitelline centrale. Disposée dès le début excentriquement, la cavité gastrale reste pendant longtemps très restreinte, et même quand elle s'agrandit, la masse vitelline fait dans sa partie aborale une grosse saillie vers l'intérieur. Puis cette portion du vitellus s'individualise dans le gastrocœle et finit par disparaître consommée par l'embryon. Peu à peu, cette cavité s'élargit et la couche de l'endoderne plastique achève de s'organiser autour du gastrocœle en une couche épithéliale continue, très épaisse. Si les premières phases de la formation de l'appareil gastrovasculaire ne montrent chez les Madréporaires étudiés par moi, rien de particulier (la subdivision de l'endoderne en deux ébauches mise à part), par rapport aux autres Zoanthaires, les phases ultérieures de son évolution présentent un intérêt considérable. Nous avons en vue les processus de la différenciation sur les extrémités externes, libres, des cloisons des filaments mésentériques (entéroïdes). Leur formation est liée à l'évolution de l'ectoderme.

Ectoderme. — L'ectoderme, outre du tégument, donne le pharynx, les entéroides et, probablement, le mésenchyme.

On sait que le mode de formation des entéroïdes chez les Zoanthaires est encore peu clair. En effet, l'origine ectodermique de certaines de ces structures (aux dépens de la paroi du pharynx) défendue par les anciens auteurs (Wilson, Gardnier) reste toujours discutée. Or, pour moi, chez Pœcillopora cespitosa leur provenance de l'ectoderme ne laisse aucun doute. Pourtant, en opposition à la manière de voir des auteurs précédents, je viens à la conclusion que les formations structurales qui nous occupeut prennent naissance non pas de l'ectoderme qui tapisse le pharynx déjà achevé, mais d'une ébauche ectodermique spéciale, très précoce, et qui se forme indépendamment du pharynx larvaire.

C'est en étudiant l'embryon de Seriatopora aux stades postgestrulaires,

quand la gastrula commence à se transformer en une planula (tout en restant incubée dans la cavité gastrale de sa mère) qu'on assiste à un phénomène embryologique très curieux et fort important pour l'organogenèse ultérieure. On voit se produire au pôle supérieur (oral) de l'embryon une invagination de l'ectoderme. Cette dépression plus ou moins profonde, mais d'un calibre assez restreint, qui tantôt reste en cul-de-sac, tantôt s'ouvre dans la cavité gastrale, est tout à fait semblable à une ébauche ectodermique du pharynx connue chez tous les Anthozoaires. En réalité, sa signification morphologique est tout autre : nous avons affaire ici à une ébauche des entéroïdes. En effet, la portion de l'ectoderme provenant de l'invagination que nous avons signalée, s'isole du tégument producteur (qui de nouveau devient ininterrompu) et s'organise en une plaque sous-ectodermique qui repose sur la paroi du sac gastral.

Cet état de chose reste stationnaire jusqu'au moment critique de la métamorphose, quand la planula, devenue libre, nageante, se fixe au substratum (parfois même avant sa fixation) et s'achemine vers l'achèvement de son système gastrovasculaire. C'est à ce moment qu'apparaît de nouveau à son pôle oral, une profonde dépression et cette nouvelle invagination persiste pour donner cette fois le pharynx définitif. Celui-ci pour s'ouvrir dans la cavité archéntérique doit passer à travers la plaque ectodermique discoïde sous-tégumentaire (devenue maintenant annulaire) précédemment formée. Or, cette plaque, avant même la formation dans la portion endodermique de l'appareil gastrovasculaire des premières cloisons pousse à la périphérie de la larve, six branches radiaires compactes. Ces dernières s'allongent et, une fois les cloisons formées, s'associent à leurs extrémités externes pour donner les entéroïdes.

Ainsi se passent les choses chez Seriatopora gracillis. Chez Pœcillopora cespitosa le processus suit, sans doute, la même voie, car j'ai observé, ici aussi avec netteté, l'apparition de l'invagination de l'ectoderme dans la région orale de la gastrula, l'invagination indépendante de celle appelée à donner beaucoup plus tard le pharynx (1).

Mésenchyme. — On sait que chez certains Alcyonnaires, en plus des deux feuillets fondamentaux, ectoderme et endoderme, on trouve aussi un véritable mésoderme représenté par une ébauche du mésenchyme. Chez les Zoanthaires, l'apparition de ce dernier n'a pas été constatée jusqu'ici. Or, mes observations sur le développement d'une espèce de Acropora m'autorisent, me semble-t-il, à résoudre cette question dans le sens positif. En effet, il convient de noter que les embryons de ce Madréporaire montrent au stade de perigastrula la différence dans la structure de l'ectoderme oral et aboral. Ainsi, au niveau du

<sup>(1)</sup> Il reste à ajouter qu'il me paraît possible qu'en dehors des entéroïdes, la plaque que nous venons de décrire, prenne également part à la formation du pharynx définitif, sa portion restée inutilisée pour la production des filaments mésentériques s'associant à la dépression de l'ectoderme appelée à donner l'appareil pharyngien.

pôle qui correspond au futur pôle aboral de la larve, l'épithélium ectodermique se présente comme multistratifié. De plus, j'ai pu constater à ce niveau une prolifération des éléments cellulaires. Il n'est donc pas impossible que nous ayons affaire ici à un foyer de formation du mésenchyme, comme cela a lieu chez certains Octocoralliaires, d'après Kowalevsky et Marion (1883). Notons qu'en opposition aux Alcyonnaires, où l'ébauche du mésenchyme est fort tardive (elle se forme ici seulement au début de la métamorphose, chez la larve fixée), chez Acropora sa formation est très précoce. On la voit apparaître immédiatement après la gastrulation.

C'est dans ce mésenchyme qu'il faut chercher, probablement, la source des éléments musculaires qu'on trouve chez les larves de certains Madréporaires et qui donnent aux planulas nageantes qui en sont dotées, une forte contractilité.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. Georges Durand-Viel:

Service central hydrographique. Rapport sur les observations faites par le « Commandant Charcot » au cours de sa croisière dans l'Antarctique durant l'été Austral 1948-1949, par Max Douguet.

## ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. Georges Mouriquand est élu Correspondant pour la Section de médecine et chirurgie, en remplacement de M. Émile Jeanbrau, décédé.

### DÉSIGNATIONS.

MM. Pierre Jolibois, Gustave Ribaud, Membres de l'Académie, Georges Allard, Jacques Bénard, Georges Champetier, Gaston Charlot, Georges Chaudron, Jean Courtois, Raymond Delaby, Clément Duval, René Fabre, Claude Fromageot, Georges Kersaint, Maurice Letort, Louis Margaillan, Charles Mariller, Mile Marguerite Perey, MM. Eugène Raguin, Charles Sadron, Albert Tian, Félix Trombe, Charles Volet, Maurice Deschiens, Jean de Laire, Jean Marteret, François Martin, Jean Vizern, Georges Wolff, Charles Ziegler sont désignés pour représenter la France à l'Assemblée générale de l'Union internationale de Chimie, qui aura lieu à New-York et Washington, du 3 au 16 septembre 1951.

M<sup>110</sup> YVETTE CAUCHOIS, MM. HUBERT CURIEN, GÉRARD FOURNET, ROBERT GAY, STANISLAS GOLDSZTAUB, ANDRÉ GUINIER, RAYMOND HOCART, JEAN LAVAL,

JACQUES MÉRING, PHILIPPE OLMER, ADOLPHE-JEAN ROSE, LOUIS ROYER, M<sup>110</sup> CÉCILE STORA, M. JEAN-JACQUES TRILLAT, M<sup>me</sup> ADRIENNE WEILL, M. JEAN WYART sont désignés pour représenter la France à l'Assemblée générale de l'Union internationale de Cristallographie, qui se tiendra à Stockholm, du 27 juin au 3 juillet 1951.

#### CORRESPONDANCE.

- M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance:
  - 1º Que sais-je? La méthode statistique dans l'industrie, par André-G. Laurent.
  - 2º New York State freedom train.
- 3º Académie serbe des sciences. Klasitchin naoutchin Spisi, I. Matematitchki Institout, I.
- THÉORIE DES NOMBRES. Sur les approximations diophantiennes linéaires P-adiques. (III). Problème non homogène. Note (\*) de M<sup>ne</sup> Élisabeth Lutz, présentée par M. Paul Montel.

Pour  $A \in \mathbb{Q}_p^n$  posons  $|A|_p = \operatorname{Max} |pj_iA|_p$ . Nous dirons qu'une suite de points  $A_1, \ldots, A_k, \ldots \in \mathbb{E}_p^n$  est une suite distinguée (pour P) si  $A_k \neq 0$  et  $\in \mathbb{Z}^n$ ,  $|A_1|_p = 1$ ,  $|A_{k+1}|_p \leq 1$  entraîne  $A_{k+1} = \operatorname{P} A_k$ . Etant donné une suite distinguée

<sup>(\*)</sup> Séance du 19 février 1951.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 232, 1951, p. 587.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 232, 1951; p. 667.

nous montrons qu'on peut déterminer un point  $B \in E_p^n$  tel que pour tout  $\lambda$  on ait  $|BA_{\lambda} + m|_P > P^{-\lambda}$  quel que soit m entier rationnel avec  $|m| \leq P^{\lambda-3}$ . Pour cela nous construisons dans  $E_p^n$  une suite de points  $B_{\lambda} \in Z^n$  tels que

$$(B_{\lambda+1} - B_{\lambda})_{\mathbf{P}}, (\mathbf{P}^{-\lambda}, - \mathbf{r}_{\mathbf{P}} \mathbf{A}_{\lambda} + m)_{\mathbf{P}} > \mathbf{P}^{-\lambda}$$

pour tout  $x \in \mathbb{E}_p^n$  tel que  $|x - B_{\lambda}|_p \leq P^{-\lambda}$  et tout entier rationnel m avec  $m | \leq P^{\lambda-3}$ , le point limite des  $B_{\lambda}$  fournit le point B cherché.

Étant donné une fonction  $\varphi(\lambda) > 0$  telle que  $\varphi(\lambda) < P^{\lambda}$ ,  $\varphi(\lambda + 1) \leq P \varphi(\lambda)$  si  $L(x) < \varphi(\lambda)$  alors pour chaque valeur de  $\lambda$  on peut choisir une solution particulière  $x^{(\lambda)}$ , de sorte que la suite de points  $x^{(\lambda)} = (x_{p+1}^{(\lambda)}, \ldots, x_n^{(\lambda)})$  soit une suite distinguée de  $E_p^n$ .

En utilisant l'identité entre systèmes associés, le lemme précédent et un résultat de (II) (²), on obtient la propriété suivante qui montre que le « théorème de Kronecker » ne peut ètre amélioré : étant donné une fonction  $\varepsilon(\lambda) > 0$ , tendant vers zéro avec  $\lambda$ , pour toute signature (p, n),  $1 \le p < n$ , on peut trouver un système libre  $L_j(x, a)$  et un point  $x^{(0)} \in \mathbb{F}_p^n$  tels que  $L(x+x^{(0)}, a) \succ \varepsilon(\lambda) P^{\lambda}$ .

Si  $L_j(x)$  et  $M_i(y)$  désignent 2 systèmes associés de signatures (p,n) et (q,n) les mêmes résultats nous montrent aussi : si pour une fonction  $\varphi(\lambda) > o$  avec  $\varphi(\lambda) < P^{\lambda}$ ,  $\varphi(\lambda+1) \leq P \varphi(\lambda)$  on a  $M(y) < \varphi(\lambda)$  alors on peut déterminer un point  $x^{(0)} \in E_P^n$  tel que  $L(x+x^{(0)}) > P^{\lambda-3}(n\varphi(\lambda))^{-1}$ .

En prenant un système dont l'associé est un des systèmes singuliers purs dont l'existence est démontrée dans (II) (²) on voit : quand  $(n+2) \, 3^{-1} \leq p < n$ , (resp.  $1 \leq p \leq n \, 3^{-1}$ ), quel que soit le choix de la fonction  $\varphi(\lambda) > 0$ , croissante telle que  $P^{\lambda} \varphi^{-1}(\lambda)$  (resp.  $P^{\lambda p (n-1)-1} \varphi^{-1}(\lambda)$ ) tend vers  $+\infty$  avec  $\lambda$ , il existe un système  $L_j(x)$  de signature (p, n) dont l'associé est pur et un  $x^{(0)} \in E_p^n$  tels que  $L(x+x^{(0)}) > \varphi(\lambda)$ . En particulier, pour toute signature (p, n),  $1 \leq p < n$ , différente de (1, 2), on peut trouver un système dont l'associé est pur, un point  $x^{(0)} \in E_p^n$  et une constante  $\varepsilon > 0$  de façon que  $L(x+x^{(0)}) \leq [H(x)]^{-np^{-1}-\varepsilon}$  n'ait pas de solution en  $x \in \mathbb{Z}^n$  de hauteur arbitrairement grande. Pour la signature (1, 2), au contraire, nous savons, [cf]. Mahler (3) qu'il y a un théorème analogue au théorème de Tchebycheff, de sorte que l'existence de systèmes dont les associés sont purs et qui satisfont à une inégalité du type précédent caractérise les signatures différentes de (1, 2).

Nous savons d'autre part que pour tout système linéaire  $L_j(x)$ ,  $1 \ge j \ge p$ , canonique et pour tout  $\lambda$  les inégalités  $L(x) \le P^{-\lambda}$ ,  $0 < H(x) \le P^{\lambda p n^{-1}}$  admettent une solution en  $x \in \mathbb{Z}^n$ , donc il existe  $x^{(0)} \in \mathbb{E}_p^n$  tel que  $[L(x+x^{(0)})]^p[H(x)]^n < n^{-n}P^{-3}$  n'admet pas de solution en  $x \in \mathbb{Z}^n$ ,  $x \ne 0$  (4).

<sup>(3)</sup> Math. B. Zutphen, 7, 1938, p. 5.

<sup>(\*)</sup> Dans le cas réel (*Comptes rendus*, 231, 1950, p. 938-939), *lire*: au lemme III:  $\rho_{h+1} \ge (2\sqrt{q}+1)\sqrt{q} \, \rho_h$ ; quatre lignes avant le théorème  $1: \psi(z) \ge (24q^2t(z))^{-1}$ ; au théorème  $2: f(p,n) = (\sqrt{p}(\sqrt{p}+1))^{-1}(4n)^{-n/p} \ge (3p)^{-1}(4n)^{-n/p}$ .

La même méthode montre aussi : si un système  $L_j(x)$ ,  $1 \le j \le p$ , est singulier, il existe  $y^{(0)} \in E_p^n$  tel que quel que soit c > 0 on ait  $M(y+y^{(0)}) \succ \succ c P^{qn^{-1}}$ . En tenant compte du dernier résultat donné dans (I) (1) et du fait qu'un système et son associé sont en même temps réguliers (resp. singuliers) nous établissons : une condition nécessaire et suffisante pour qu'un système soit régulier est que pour tout  $x^{(0)} \in E_p^n$  il existe une constante  $c(x^{(0)}) > 0$  telle que  $L(x+x^{(0)}) \prec c(x^{(0)}) P^{\lambda pn^{-1}}$ . Il résulte de ce qui précède que l'existence de  $c(x^{(0)}) > 0$  pour tout  $c^{(0)}$  avec la propriété ci-dessus entraîne l'existence d'une constante c' > 0 indépendante de  $c^{(0)}$  donnant lieu à la même propriété, à savoir :  $L(x+x^{(0)}) \prec c' P^{\lambda pn^{-1}}$ .

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Un nouveau théorème d'existence pour les systèmes d'équations. Note (\*) de M. Alexandre Ostrowski, présentée par M. Jacques Hadamard.

Perfectionnement d'un résultat communiqué antérieurement (1) sur les conditions de résolubilité d'un système d'équations dans un espace vectoriel.

1. Le théorème d'existence donné dans une Note précédente (1) peut être considérablement étendu en utilisant la « distance généralisée » de Minkowski. Dans un espace réel linéaire  $\mathbb{R}^n$  à n dimensions, on fait correspondre à chaque vecteur  $\xi$ , de coordonnées  $x_1, \ldots, x_n$ , une fonction

$$\varphi(\xi) = \varphi(x_1, \ldots, x_n);$$

sa « longueur généralisée », satisfaisant aux conditions suivantes :

1° 
$$\varphi(\xi) \geq 0$$
,  $\varphi(\xi) = 0$  seulement pour  $\xi \equiv 0$ ;  
2°  $\varphi(t\xi) = t\varphi(\xi)$ ,  $t \geq 0$ ;  
3°  $\varphi(\xi_1 + \xi_2) \leq \varphi(\xi_1) + \varphi(\xi_2)$ ;  
4°  $\varphi(\xi)$  est une fonction continue de  $\xi$ .

On définit alors la distance de P à Q comme la longueur généralisée du vecteur  $\overrightarrow{PQ}$ .

2. Soit d'autre part  $\chi(\xi) = \chi(x_1, \dots, x_n)$  une fonction du vecteur  $\xi$  jouissant des deux propriétés 1° et 2° et telle qu'on a, pour une constante positive c et pour chaque vecteur  $\eta$  de longueur euclidienne 1:

(2) 
$$\chi(\eta) \geq c > 0, \quad |\eta| = 1.$$

Alors nous poserons, pour une matrice quadratique A d'ordre n

(3) 
$$\Lambda_{\varphi,\chi}(A) = \sup_{\eta} \frac{\varphi(A\eta)}{\chi(\eta)}.$$

<sup>(\*)</sup> Séance du 19 février 1951.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 231, 1950, p. 1114-1116.

On montre facilement que  $\Lambda_{\varphi,\chi}(A)$  est une distance généralisée au sens de Minkowski dans l'espace des matrices réelles quadratiques A d'ordre n:

3. Théorème: - Soient

(4) 
$$y_{\nu} = f_{\nu}(P) = f_{\nu}(x_1, ..., x_n) \quad (\nu = 1, ..., n)$$

n fonctions de P variant dans un voisinage U d'un point  $P_0(a_1, \ldots, a_n)$ , et supposons que  $U = U_0(P_0)$  soit défini par

$$\varphi(\overrightarrow{P_0P}) \leq \rho \qquad [U_{\rho}(P_0)].$$

Supposons que les dérivées partielles des fonctions (4) existent en U et que le Jacobien des  $f_{\nu}$  par rapport aux  $x_{\mu}$  reste  $\neq 0$  en U.

En désignant par J(P) la matrice Jacobienne des f, par rapport aux  $x_{\nu}$ , supposons que l'expression  $\Lambda_{\varphi,\gamma}[J^{-1}(P)]$  possède une borne supérieure finie en U, et désignons la borne exacte de cette expression par  $\delta$ .

Posons maintenant

(6) 
$$\chi[-f_1(P_0), \ldots, -f_n(P_0)] = \sigma.$$

Alors si l'on a  $\partial \sigma \leq \rho$ , le système d'équations  $f_{\gamma} = o(\gamma = 1, \ldots, n)$  possède au moins une solution dans U.

4. Désignons, pour une matrice quadratique A d'ordre n, les racines carrées de la plus grande et de la plus petite racine fondamentale de AA' respectivement par  $\Lambda(A)$  et  $\lambda(A)$ . Alors, dans le cas spécial où les fonctions  $\varphi(\xi)$ ,  $\chi(\xi)$  sont toutes les deux les longueurs euclidiennes de  $\xi$ , on a

(7) 
$$\Lambda_{\phi,\chi}(\mathbf{A}) = \Lambda(\mathbf{A}), \qquad \Lambda_{\phi,\chi}(\mathbf{A}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\mathbf{A})}.$$

L'emploi de  $\Lambda[J^{-1}(P)]$  permet parfois de resserrer considérablement les bornes données dans notre Note (1). D'autre part on obtient, pour les variations des expressions  $\Lambda(A)$ ,  $\lambda(A)$ , des évaluations en termes de  $\Lambda(\delta A)$  complètement analogues à celle donnée dans une Note précédente (2).

5. On peut donner, dans un cas suffisamment général, une borne très commode pour  $\Lambda_{\varphi,\chi}(A)$ . Supposons que  $\varphi(\xi)$  satisfasse, outre les propriétés 1° — 4° du n° 1, à la condition

50 
$$\varphi(x_1,\ldots,x_n)=\varphi(|x_1|,\ldots,|x_n|,$$

et possède des dérivées continues du premier ordre.

Quant à  $\chi(\xi)$ , nous supposerons qu'elle soit la « fonction conjuguée » de  $\varphi(\xi)$  (³), c'est-à-dire qu'elle soit donnée par

(8) 
$$\chi(\xi) = \max_{\eta} \xi \eta - [\varphi(\eta) = 1].$$

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 231, 1950, p. 1019-1021.

<sup>(3)</sup> H. Minkowski, Gesammelte Werke, Bd, 2, p. 144-147.

6. Désignons alors dans une matrice quadratique A d'ordre n par  $\alpha_{\mu}$   $(\mu=1,...,n)$  le vecteur formé par les éléments de la  $\mu^{\text{tème}}$  ligne de A, et posons

(9) 
$$K_{\varphi}(A) = \varphi[\varphi(\alpha_1), \ldots, \varphi(\alpha_n)],$$

$$S_{\varphi}(A) = \max[K_{\varphi}(A), K_{\varphi}(A')].$$

Alors on a

$$\Lambda_{\varphi,\chi}(A) \leq K_{\varphi}(A) \leq S_{\varphi}(A).$$

D'autre part, on a, en désignant par le symbole  $\delta$  la différentiation unilatérale par rapport à un paramètre quelconque dans le cas où  $\delta(A)$  existe, l'inégalité très générale

$$\left|\delta\,\frac{1}{S_\phi(A^{-1})}\right| \! \leq \! S_\chi(\delta A),$$

qui embrasse, en les généralisant considérablement, les résultats donnés dans (2).

CALCUL MÉCANIQUE. — Étude expérimentale d'un filtre linéaire par une méthode optique. Note (\*) de MM. André Blanc-Lapierre, Marcel Perrot et Pierre Dumontet, présentée par M. Joseph Pérès.

On discute un montage simple permettant de réaliser des filtres linéaires par une méthode optique et l'on donne les résultats fournis par l'expérience dans le cas d'un filtre de réponse percussionnelle  $(1/2\tau) e^{-|x|/\tau}$ .

Les filtres linéaires [qui transforment une fonction F(x) en son produit de composition H(x) par une fonction R(x)], interviennent dans de nombreuses questions  $(^4), (^2), (^3), (^4)$ . On peut  $(^4), (^2)$  les réaliser comme suit : soit Oxy deux axes rectangulaires dans un plan P où l'on produit une répartition d'éclairement E(x, y) = R(x). Faisons défiler dans P un film B (rapporté à un système d'axes perpendiculaires O'x'y' entraîné avec B, O'x' glissant sur Ox) transparent dans  $o \leq y' \leq F(-x')$  et opaque ailleurs.  $\theta$  étant l'abscisse de O' dans Oxy, le flux lumineux qui traverse à la fois P et B est à chaque instant  $H(\theta)$ .

L'obtention précise de la répartition E(x, y) par un écran d'opacité variable présente quelques difficultés; nous les avons évitées par le dispositif suivant :

<sup>(\*)</sup> Séance du 19 février 1951.

<sup>(1)</sup> E. et Y. Labrouste, Analyse des graphiques résultant de la superposition de sinusoïdes, Paris, 1943.

<sup>(2)</sup> P. M. DUFFIEUX, L'intégrale de Fourier et ses applications à l'Optique, Rennes, 1946.

<sup>(3)</sup> A. Blanc-Lapierre, Revue Scientifique, 17, 1947, p. 1027.

<sup>(4)</sup> A. Blanc-Lapierre et M. Perrot, Comptes rendus, 231, 1950, p. 539.

Principe. — On ne cherche pas à réaliser E(x, y) = R(x) à chaque instant mais seulement en moyenne (5). Soit f un film (rapporté à un système d'axes perpendiculaire O''x''y'' entraîné avec f, O''y'' glissant sur Oy) se déplaçant dans le plan P supposé maintenant éclairé uniformément et partout opaque sauf dans des domaines égaux:  $k\alpha \angle y'' \angle k\alpha + R(x'')(\alpha, \text{paramètre de périodicité}; k$  décrit la suite des valeurs entières). Soit v la vitesse de f, le flux Eds traversant P et f dans un élément ds de xOy est une fonction périodique du temps de période  $\alpha/v$  et de valeur moyenne proportionnelle à R(x)ds. Si B défile avec une vitesse V assez petite devant  $v/\alpha$  pour que F varie très peu sur des intervalles  $\Delta x$  de l'ordre de  $V(\alpha/v)$ , tout se passe comme si l'on avait réalisé en permanence E(x, y) = R(x).

Dispositif expérimental. — S est une source de lumière peu étendue (fig. 1a)  $L_1, L_2, L_3$ , trois lentilles. B se déplace normalement au plan de la figure (flèche  $\odot$ ) dans le plan f' conjugué, par rapport à  $L_2$ , du plan du film f.

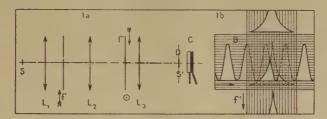


Fig. 1.

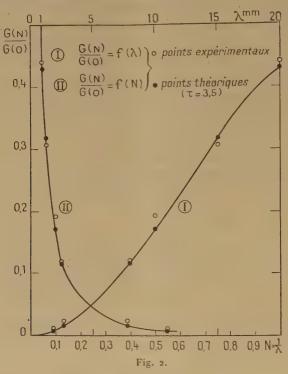
L'image S' de S à travers  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  se forme sur un verre dépoli placé devant une cellule photoélectrique dont le courant est enregistré sur un dérouleur asservi au déplacement de B. L'enregistreur doit respecter les plus fortes fréquences spatiales  $N = 1/\lambda$  de F(x) et éliminer la fréquence  $v/\alpha$  due au déplacement de f'. La figure 1 b montre, dans un cas particulier, la superposition de B et de l'image f' de f.

Résultats expérimentaux. — Nous avons étudié le dispositif décrit dans le cas simple du filtre de réponse percusionnelle R(x) et de gain G(N) (3)  $[N=1/\lambda(mm)]$ , conformes aux relations suivantes :

$$R(x) = \left(\frac{1}{2\tau}\right)e^{-\frac{|x|}{\tau}}, \quad G(N) = \frac{1}{1 + 4\pi^2 N^2 \tau^2} \quad (\tau = 3^{mm}, 5).$$

<sup>(\*)</sup> Procédé analogue à celui du disque de Talbot ou à celui décrit par P. Jacquinot pour préparer des lames minces d'épaisseur variable (J. Phys., 11, 1950, p. 361). M. Terrien nous a indiqué qu'il avait réalisé un appareil (qu'il n'a pas encore décrit dans une publication) donnant les coefficients de Fourier d'une fonction, dans lequel il évite l'utilisation d'écrans d'opacité variable par une méthode différente de la nôtre, basée sur l'utilisation d'une optique cylindrique.

Les points blancs de la figure 2 donnent les valeurs de G(N) et de  $G(\lambda)$  fournies par l'expérience (domaine supérieur à quatre octaves). Elles ont été obtenues à partir de films où F est sinusoïdal. Les courbes et les points noirs



correspondent aux valeurs calculées. L'accord entre les valeurs expérimentales et théoriques se fait, dans les cas les plus défavorables, à une unité de la deuxième décimale près. Nous perfectionnons ce montage pour utiliser des filtres plus complexes.

HYDRAULIQUE. — Inefficacité des chambres d'équilibre vis-à-vis de certaines surpressions rythmiques. Note (\*) de M. Léopold Escande, transmise par M. Charles Camichel.

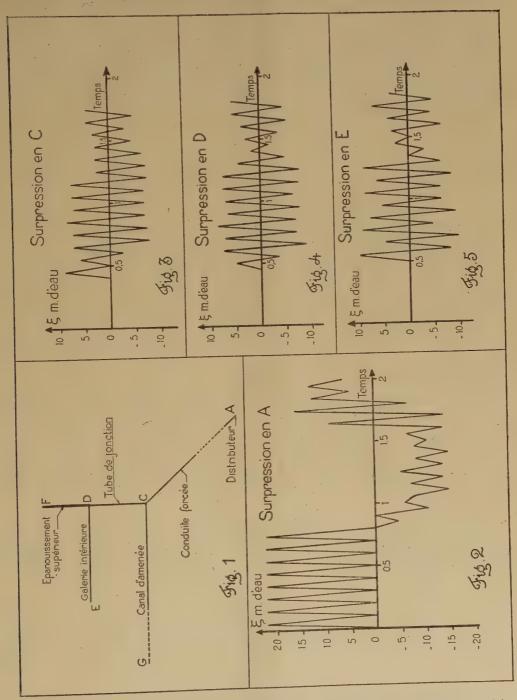
Une cheminée d'équilibre peut permettre, dans certains cas, la transmission des surpressions provoquées par une variation rythmique du débit des turbines à fréquence élevée.

Dans des travaux antérieurs (') nous avons étudié le problème des surpressions transmises, soit lors des manœuvres normales des turbines (transmission

<sup>(\*)</sup> Séance du 19 février 1951.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 223, 1946, p. 130-132 et Houille blanche, 1949, p. 457.

pratiquement nulle), soit par des fermetures très brèves, d'origine accidentelle. A la suite d'un incident intervenu dans une usine, nous avons étudié le cas des



coups de bélier provoqués par une oscillation rythmique du débit des turbines à une cadence précipitée.

La hauteur de chute est  $y_0 = 258^m$ . Le schéma de l'installation retenu pour notre étude est représenté par la figure 1; DE est une galerie constituant un cube supplémentaire nécessaire pour parer aux appels de débits consécutifs à la mise en route des groupes de l'usine. Avec les notations usuelles (a, vitesse d'onde en m/sec; S, section en m²; g = 9.81 m/sec²;  $\theta$ , durée d'un aller-retour d'onde), les caractéristiques des divers éléments sont les suivantes, en considérant la longueur du canal d'amenée comme infinie et en appelant u = 0.05 sec l'unité de temps adoptée pour la construction graphique:

	CA.	CG.	CD.	DE.	DF.
$\frac{a}{gS}$	43,5	21,75	21,75	21,75	14,50
θ					

Les vibrations du régulateur provoquent une oscillation du débit en A entre les valeurs o<sup>m²</sup>, 500/sec et zéro, avec la période T = 2u = 0,10 sec.

La méthode graphique Bergeron, adaptée à l'étude de ce problème complexe, de la même façon que dans nos études précédentes, conduit en négligeant l'influence des pertes de charge, aux résultats représentés sur les figures 2, 3, 4 et 5. La surpression transmise en C au canal d'amenée (8<sup>m</sup>), est supérieure au tiers du coup de bélier au distributeur A (22<sup>m</sup>): malgré l'épanouissement supérieur et le voisinage de la surface libre, les surpressions en D (8<sup>m</sup>) et en E (10<sup>m</sup>), sont sensiblement les mêmes qu'en C.

Nous avons obtenu des résultats pratiquement identiques en supposant la période  $\top$  des oscillations du débit réduite à 0,05 sec = 1 u.

En considérant une installation simplifiée (système complexe CDEF remplacé par une cheminée verticale rectiligne CF telle que a/gS = 18.9 et  $\theta = 2 u$ ), nous avons obtenu des résultats sensiblement comparables aux précédents.

On voit qu'une cheminée d'équilibre permet, dans certains cas, une transmission notable au canal d'amenée des ondes de surpression engendrées dans la conduite forcée par une oscillation rythmique, à cadence rapide, du débit des turbines.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — Influence de la longueur d'une soudure bout à bout sur le retrait transversal. Note de M. F. Campus, présentée par M. Albert Caquot.

Dans notre Ouvrage Recherches, études et considérations sur les constructions soudées de 1946, nous avons établi que le retrait transversal d'une soudure bout à bout est une fonction croissante de sa longueur. Une nouvelle série de

mesures, effectuées sur des éprouvettes dont la longueur variait de 1cm à 2m, a permis de déterminer cette fonction, qui est logarithmique.

L'épaisseur des tôles assemblées est uniformément de 15<sup>mm</sup> et leur largeur de 300<sup>mm</sup> chacune, dimensions identiques à celles des éprouvettes des essais d'avant 1946. Les chanfreins aussi sont les mêmes, de 80° d'ouverture angulaire, tant pour les joints en V que pour les joints en X; l'écartement constant des arêtes des chanfreins est de 3<sup>mm</sup> avant pointage.

La soudure est exécutée de la même façon pour chaque éprouvette, par le même soudeur et à vitesse constante d'avancement. Dans chaque chanfrein, le sens d'avancement est alterné pour chaque passe. Pour les joints en X, les cordons sont en outre déposés alternativement sur chaque face. Le pointage produit un retrait peu important pour les faibles longueurs, mais qui croît d'une manière appréciable lorsque la longueur dépasse 50°m. Le retrait considéré est le retrait total. Les bases de mesure de 48mm sont normales et à cheval symétriquement par rapport à l'axe du joint; elles se correspondent sur les deux faces de l'éprouvette. Leur nombre sur chaque face est variable selon la longueur du joint. Unique pour celui de 1°m, au nombre de 3 pour le joint de 6°m de longueur, il y a 23 bases pour le joint de 200°m.

Les éprouvettes étant libres, elles subissent une déformation angulaire croissante avec la longueur, qui donne lieu à une correction numérique simple.

Le retrait considéré résulte de la moyenne des mesures effectuées sur toutes les bases sur les deux faces. Il est exprimé en proportion de la largeur moyenne du chanfrein théorique.

#### Les résultats sont les suivants :

	Ret	trait.	
Longueur du joint (cm).	Joint en V.	Joint en X.	
I	0,0492	0,0635	
6	0,1244	0,1419	
10	0,1426	0,1937	
15	0,1788	0,1882	
20	0,175	0,1806	
30	0,1810	0,2017	
50	0,218	0,189	
75	0,2085	0,177	
100	0,2725	0,245	
200	0,2405	0,282	

Reportés sur un diagramme dont les abscisses sont proportionnelles aux

logarithmes décimaux, les points représentatifs de ces résultats se disposent de part et d'autre d'une droite moyenne d'équation

$$\rho = 0.057 + 0.91 \log l$$
 (±31%),

ρ étant le retrait proportionnel rapporté à la largeur moyenne du chanfrein, l'la longueur du joint exprimée en centimètres.

L'écart de 31 % est l'écart maximum; l'écart moyen est sensiblement inférieur. La dispersion n'est pas anormale pour des opérations aussi complexes.

La loi  $\rho = \rho_4 + k \log l$  peut être interprétée comme suit. Les mesures de retrait à longueur constante conduisent à admettre communément que le retrait est proportionnel à la quantité de chaleur communiquée par l'arc électrique. En opérant d'une manière uniforme, cette quantité de chaleur est proportionnelle à la longueur. Pour l'accroissement dl de celle-ci, la quantité de chaleur est A dl. Cette quantité de chaleur peut être considérée comme proportionnelle au travail de retrait. Si l'on admet qu'il est proportionnel à la longueur, sa variation pour un accroissement de retrait  $d\rho$  est  $Bld\rho$  dans la partie déjà soudée. D'où  $Bld\rho = Adl$  ou  $d\rho = kdl/l$ , qui conduit à l'équation de la forme logarithmique indiquée plus haut, dans laquelle  $\rho_4$  est le retrait pour une longueur d'un centimètre. On peut considérer ce retrait indépendant de la longueur comme celui que l'on obtiendrait en coulant le joint soudé en une fois uniformément sur toute la longueur.

La valeur indiquée ci-dessus est notablement inférieure à celle résultant des anciennes formules de Wortmann et Mohr, ainsi que de Malisius, qui considèrent le retrait comme indépendant de la longueur.

Une confirmation exceptionnellement satisfaisante a été obtenue lors des mesures du retrait moyen de deux tôles de 17<sup>mm</sup>, 5 d'épaisseur, de 6<sup>m</sup> de longueur chacune et de 2<sup>m</sup> de largeur, soudées suivant des joints de 2<sup>m</sup> de longueur par des joints en V de 60° d'ouverture angulaire, l'écartement des arêtes du chanfrein étant de 7 à 8<sup>mm</sup>. Ces mesures ont été faites, en un chantier naval, pour deux soudures de la coque d'un grand pétrolier. Les retraits moyens mesurés de 0,243 et 0,2465 correspondent remarquablement aux mesures faites au laboratoire et relatées plus haut.

Ces expériences mettent en relief l'importance des retraits transversaux des joints de grande longueur, fréquents dans la construction des navires soudés. Si ce retrait est empêché dans un assemblage de faible longueur perpendiculaire au joint, il doit en résulter des tensions générales très élevées. Les prévisions de retrait fondées sur les formules permettent de prendre des dispositions adéquates.

ASTRONOMIE. — Étude de la voie lactée en lumière monochromatique Hα de 320 à 350° et de 25 à 80° de longitude galactique. Note de M. Georges Courtes (¹), présentée par M. André Danjon.

En dehors des régions d'absorption, l'émission  $H\alpha$  paraît générale près de l'équateur galactique dans les constellations de Céphée, du Cygne, de l'Ecu et du Saggittaire où l'individualité des Nébuleuses disparaît, chacune d'elles n'étant que l'un des noyaux les plus intenses du nuage général. Nous n'avons pas signalé les résultats en accord avec le catalogue de Cederblad ( $^2$ ).

Nous avons fait une série de photographies avec deux objectifs Boyer F/1, 4 de 75<sup>mm</sup> de distance focale munis de filtres interférentiels, l'un centré sur Ha, l'autre centré sur \(\lambda = 6150 \text{ Å en dehors des radiations du ciel nocture (bande passante 150 Å environ). Ces régions très proches dans le spectre continu des nuages d'étoiles impressionnent faiblement, avec la même intensité, les plaques des deux appareils. Tout excès de noircissement caractérisé sur la plaque munie du filtre H a est dû à l'émission de cette radiation. Les plaques étaient des 103aE Kodak avec des poses de 2 à 4 heures (3), (4). Les clichés étudiés aux Observatoires de Marseille et de Haute-Provence, ont permis d'établir la liste des nébulosités suivantes. En regard du numéro d'ordre se trouve l'assimilation au catalogue de Cederblad. La petite échelle des clichés, la mauvaise qualité inévitable des objectifs à grande ouverture relative et le caractère diffus de ces astres ne nous ont pas permis plus de précision sur la position. Chaque fois que ce fut possible nous avons donné des dimensions en notant : 1º la mesure en ascension droite; 2º en déclinaison. Les chiffres d'intensité ne sont que des termes de comparaison allant de 1, très faible, incertain, à 6, extrêmement intense.

Remarques — 1° Parmi les nébuleuses cataloguées par Cederblad l'émission de 27, 35, 62 et de l'amas 32 (NGC 6823) était inconnue, celle de 73, 75 et 83, probable; 2° 78 se rattache à 76, 56, 57, 65 et à 79. Les nébuleuses des groupes suivants sont liées par des régions plus faibles. 3-4-9, 11-10-12, 43-14, 23-21-26, 34-35, 39-40-43, 42-56, 44-48, 46-47, 53-49-54, 50-54, 63-54-64, 89-87-84-88-91, 101-103, et 54-36 par une région filamenteuse; 3° 11 contient (10-12), 22, (16), 30 (28), 44 (45), 57 (53-54-61), 64 (63), 74 (68-70-71-73-75-77), 90 (89), 92 bis (92), et 98 (99); 4° Les nuages d'étoiles gênaient pour 9, 19, 20, 21, 24, 25, 26, 38. La bande galactique en émission s'étend entre b=-1 et +6° de l=28

<sup>(1)</sup> Avec la collaboration technique de M. André Duflot.

<sup>(2)</sup> Medd. Lunds Astr. Obs., 2° série, n° 119, 1946.

<sup>(3)</sup> B. Strömgren et Ch. Fehrenbach, Otto Struve « Sky and Telescope », janvier 1951.

<sup>(\*)</sup> B. Strömgren, Ch. Fehrenbach et G. Courtes, L'Astronomie, janvier 1951.

				70.1		Pilos	Cod	α 1950.	ð 1950.	Dim. en '.	Int.
Nº9.	Ced.	α 1950. h n		Dim. en '.	Int.	Nº5.	Ced.	h m	0 ,		
1	142	17 20	-34,20		5	$55\dots$	-	20 17	+40,25	$35 \times 25$	3–4 5
2	-	17 27	<b>—29</b> , 0	200×180	2-3	56	_	20 18	+39, 0	$60 \times 35$	3
3		17 27	-31,35	$50 \times 35$	4	57		20 20	+44,20	300×300	6
4	147	17 33	-32,40	120×120	4	58		20 24	+40,15	$50 \times 25$	3
5	_	17 40		180×200	2-3	59	-	20 25	+42,0	40×150	6
6	-	17 43	-29,20	$25 \times 25$	4-5	60	176 f	20 26	+39,50	$60 \times 25$	2-3
7	-	17 46,		25× 25	3	61	_	20 30	+44,15	$30 \times 60$	5-6
8	****	17 50			2-3	$62\dots$	181	20 32,3	+45,29	10× 10	3–4
9		17 50			2-3	63	_	20 32,5	+46,40	40× 60	2
10	-	17 52	-25,3o		3–4	64	-	20 35	+48, 0 +45, 15	200×200 120× 60	3
11	***	17 53		120×120	2-3	65		20 35	+38,50	$60\times30$	3
12	-	17 53	-24,40	20× 40	3-4	66		20 42,5	+40,40	$35 \times 35$	2
13		17 54	-20,45		2	67	~	20 43	+40,40	60×100	3
14	-	17 55			2	68	_	20 45 20 45	+42,10 $+40,25$	100× 30	2
15	-	18 3		$50 \times 30$	4	69 70		20 45	+43,30	30× 40	3
16	-		,0 $-14,15$		3	$70 \cdots 70^{bis}$ .	_	20 45,5	+43,50 +42,50	$35\times$ 12	4-5
17	 - = 1 .e	18 4			4 5	71	_	20 45,5	+42,30	$50 \times 25$	2
18	154 f					72	_	20 47	+31,25	$30 \times 40$	3
19 20	_	18 8,			3-4	73	183 b	20 47	+42,21	$30 \times 30$	4
21	_	18 13			4 3	74	-	20 48	+43, 0	120×180	2 à 5
22	_	18 13			3	75	183 c		+44, 0	$70 \times 85$	4-5
23	156	18 13			3-4	76	_	20 50	+46,40	180×180	2-3
24	-	18 14			4	77	_	20 53,5	+43, 45	$30 \times 25$	3
25	158	18 14			4	78		20 58	+44,30	120×200	5
26	-	18 14			3	79		21 6	+46,50	120×120	3
27		18 14			5	80		21 7	+43, o	120×150	2
28		18 15		0 ×	4-5	81	_	21 10	+38, o	30×180	2
	~			( 25 > 20	6	82	_	21 12	+45, 0	70×120	2-3
29	159	18 16	-13,49	90× 30	4	83	190	21 16	+59,45	30× 90	2-3
30	_	18 17	-12,20		3					( 150×150	4-5
31		18 23			2-3	84	195 a	b 21 37	+57, o	240×200	2-3
32		19 41	o o		4	85		21 42	+54,20	100×100	2-3
33		19 45			4-5	86	_	21 55	+52,30	$70 \times 90$	2-3
34		19 55			3	87	***	21 55	+59,30	200×100	2-3
35		19 58	man and the same		5	88	_	22 0	+57,20	200×120	2
36		19 59			2-3	89	_	22 8	+61, o	40× 40	3
37		20 0	0.0		3	90	_	22 10	+62,30	150×180	2-3
38		20 2	00 /		3	91	nen	22 15	+58,30	100× 40	2-3
39		20 3	+38, o	$50 \times 50$	3-4	92	203	22 18,5	+56,00	$50 \times 30$	4-5
40		20 5	+37, o	$60 \times 35$	3-4	92bis .	_	22 20	+55, o	100× 60	3
41		20 5			3	93	_	22 25	+59,40	60× 60	2
42	176 a	20 6	+39,55	6o× 8o	2-3	94	-	22 25	+64, 0	120×120	2-3
43		20 7	+35,40	120×120	4	93	_	22 40	+57, 0	180×120	2
44	-	20 8	+40,30	200×120	3-4	96	206	22 44,7	+57,50	$30 \times 25$	4-5
45		20 10			4-5	97	_	22 48	+61, o	30× 20	2
46		20 10			3	98	-	22 55	+62,40	110× 60	I-2
47		20 11			3	99	207	22 55	+62,25	$45 \times 45$	3
48	•	20 12			3-4	100		22 59	+56,50	40× 30	3
49	-	20 12			3-4	101		23 10	+64,20	100× 90	1-2
50	-	20 12	* '		4-5	102		23 13		∫ 40× 60	4
51	-	20 13			3		-		+59,40	60× 70	2
52	176 c				5	103	_	23 13	+61,3o	90× 60	3
53	-	20 15	* /		4	104	210	23 18,5	+60,45	25× 25	3
54	-	20 17	+46, 0	$35 \times 40$	3						

à 50°, de b = -7 à 0° pour l de 24 à 28°, de b = +5 à b = -5° entre 60 et 80°, et paraît probable de b = +1 à +8° de l = 334 à 343°; 5° 2, 8, 79 sont limitées par le champ.

ASTROPHYSIQUE. — Sur une détermination de la température effective d'une naine blanche montrant des raies de l'hydrogène en légère émission. Note de M. Paul Couteau, présentée par M. André Danjon.

L'intensité du rayonnement au centre du disque d'une étoile, pour une longueur d'onde donnée du spectre, est déterminée par la fonction source

$$I = \int_0^{\infty} \left( \frac{k_{\nu}}{k_{\nu} + \sigma} B + \frac{\sigma}{k_{\nu} + \sigma} \overline{I} \right) e^{-\tau} d\tau,$$

où  $\tau$  est la profondeur optique dans le spectre continu à la fréquence  $\nu$  considérée, B l'intensité du rayonnement du corps noir,  $k_{\nu}$  le coefficient d'absorption à la fréquence  $\nu$  et  $\sigma$  le coefficient de diffusion due aux électrons libres.

Si l'on suppose que dans une raie il n'y a pas de diffusion, l'intensité dans une raie sera

$$I_{\nu} = \int_{0}^{\infty} B_{\nu} e^{-(\tau + \tau_{\nu})} d(\tau + \tau_{\nu}),$$

où τ, est la profondeur optique dans la raie.

Si la différence I — I, est négative, il y a émission pour la raie considérée. On peut mettre cette différence sous la forme

$$(1) = \int_{0}^{\infty} \left\{ e^{-\tau_{v}} \int_{\gamma}^{\infty} e^{-x} d\mathbf{B}(x) - \frac{\sigma}{\varkappa_{v}(\Delta\lambda)} (\mathbf{B} - \overline{\mathbf{I}}) e^{-\tau} \right\} d\tau_{\tau},$$

où  $\varkappa_{\nu}(\Delta\lambda)$  est le coefficient d'absorption à  $\Delta\lambda$  Å du centre de la raie.

La différence (1) présente, sous le signe somme, deux termes. Le premier est positif et la quantité  $B-\bar{l}$ , dans le domaine de longueur d'onde considéré, est positive et varie peu avec les modèles utilisés. Le phénomène de l'émission dépend principalement du coefficient d'absorption dans la raie  $\varkappa_{\nu}(\Delta\lambda)$  dont l'expression, compte tenu de l'effet Stark (1) est

(2) 
$$\operatorname{Log}_{x_{\nu}}(\Delta\lambda) = 0.876 + 3.38\theta + \frac{5}{2}\operatorname{Log}\theta + \operatorname{Log}\beta \int_{\beta}^{\infty} \frac{W(\beta)}{\beta} d\beta - \operatorname{Log}\Delta\lambda,$$

où  $\theta = 5040/T$ ,  $\beta$  est le champ réduit et  $W(\beta)$  la fonction de Holtsmark (2). Les équations (1) et (2) n'étant fonctions que de la température et de la gravité, on a ainsi un procédé pour estimer la température effective d'une

<sup>(1)</sup> PANNEKOEK, M. N., 98, 1938, p. 694.

<sup>(2)</sup> Ann. d. Phys., 58, 1919, p. 577.

naine blanche dont la gravité superficielle serait connue et qui présenterait un

spectre d'émission mesurable.

On a appliqué cette théorie à l'étoile  $AC+70^{\circ}8247$  dont un spectre pris au réflecteur de 2<sup>m</sup>,05 de Mac Donald par V. Kourganoff et M<sup>11e</sup> Canavaggia en 1949 présente une légère émission en H<sub>3</sub> et H<sub>7</sub>. Pour une gravité supposée égale à 10<sup>8,8</sup>, probablement trop faible, on a trouvé qu'à une température effective de 620 000° K se produisait une émission de 1 % à 50 Å du centre de H<sub>7</sub> et une absorption de 1/2 % au centre de la même raie.

Si au lieu de l'intensité au centre on calculait le flux, la contribution des différentes parties du disque, et en particulier du bord, augmentait l'émission et l'accord avec l'observation pourrait être vérifié avec une température

effective moins élevée.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Sur la diffusion cohérente des rayons X par les atomes et l'influence du shielding des électrons (II). Note (\*) de M. Edmond Arnous, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note récente (¹) nous avons montré comment la « théorie des positrons » permettait de traiter le problème de la diffusion cohérente des rayons X par les atomes et comment elle faisait apparaître les termes de Waller et les termes de diffusion Delbrück dus au champ coulombien du noyau. L'objet de cette Note est de montrer que l'effet du shielding des électrons se trouve dans la « partie à une particule » des termes d'interaction coulombienne et d'exprimer cet effet à l'aide des fonctions d'ondes relativistes de Dirac.

Désignons par  $H_{cout}$  l'interaction coulombienne des électrons, par  $H_{tr}^{self}$  et  $H_{coul}^{self}$  la self-énergie transversale et la self-énergie coulombienne et définissons  $\varepsilon(t)$  et T(t).

$$\varepsilon(t) = \pm 1 \quad \text{si} \quad t \gtrsim 0, \quad \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial t} = \frac{i}{2} [\mathbf{S}, \mathbf{H}] - \mathbf{H}_{\text{tr}}^{\text{self}}.$$

Les termes d'interaction coulombienne peuvent s'écrire

$$\frac{i^2}{2}$$
 [S, [S, H<sub>coul</sub> - H<sub>coul</sub>]] +  $i$  [T, H<sub>coul</sub> - H<sub>coul</sub>]

ou encore, d'après les propriétés des fonctions ε,

$$-\frac{1}{4}\int \left[\left[\mathrm{H}_{\mathrm{coul}}(t)-\mathrm{H}_{\mathrm{coul}}^{\mathrm{self}}(t),\,\mathrm{H}(t')\right],\,\mathrm{H}(t'')\right]\varepsilon(t-t')\varepsilon(t'-t'')\,dt'\,dt''.$$

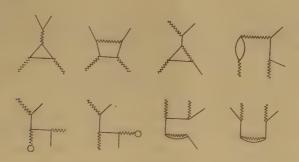
On peut vérifier (2) que la « partie à deux particules » de cette expression correspond exactement aux termes d'interaction coulombienne que donnerait

<sup>(\*)</sup> Séance du 12 février 1951.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 232, 1951, p. 693.

<sup>(2)</sup> E. Arnous, Phys. Rev., 77, 1950, p. 149.

la « théorie à un électron ». Ce n'est donc pas là que l'on doit rechercher comment la diffusion Delbrück se trouve modifiée par le shielding des électrons, mais dans la « partie à une particule ». Si l'on étudie, en effet, les différents graphiques possibles (³), on voit que les termes du shielding correspondent au premier processus.



En effet, désignons par l'indice a les différents niveaux occupés de l'atome. Un des quatre éléments de matrice correspondant à ce processus est par exemple:

$$\frac{e^{\star}}{4} \sum_{aijk} (\operatorname{sgn}. E_{i}) \int d\overset{\rightarrow}{r} d\overset{\rightarrow}{r}_{1} d\overset{\rightarrow}{r}_{2}$$

$$\times \frac{\varphi_{k}^{\star}(\overset{\rightarrow}{r}) \left(\overset{\rightarrow}{\chi}.\overset{\rightarrow}{\Lambda}_{1}\right) \varphi_{j}(\overset{\rightarrow}{r})}{E_{j} - E_{i}} \frac{\varphi_{a}^{\star}(\overset{\rightarrow}{r}_{1}) \varphi_{a}(\overset{\rightarrow}{r}_{1}) \varphi_{i}^{\star}(\overset{\rightarrow}{r}_{2})}{|\overset{\rightarrow}{r}_{1} - \overset{\rightarrow}{r}_{2}|} \frac{\varphi_{i}^{\star}(\overset{\rightarrow}{r}_{1}) \left(\overset{\rightarrow}{\chi}.\overset{\rightarrow}{\Lambda}_{0}\right) \varphi_{k}(\overset{\rightarrow}{r}_{1})}{|\overset{\rightarrow}{r}_{1} - \overset{\rightarrow}{r}_{2}|} \cdot \frac{\varphi_{i}^{\star}(\overset{\rightarrow}{r}_{2}) \varphi_{i}(\overset{\rightarrow}{r}_{2})}{|\overset{\rightarrow}{r}_{1} - \overset{\rightarrow}{r}_{2}|} \cdot \frac{\varphi_{i}^{\star}(\overset{\rightarrow}{r}_{1}) \varphi_{i}(\overset{\rightarrow}{r}_{1}) \varphi_{i}(\overset{\rightarrow}{r}_{1})}{|\overset{\rightarrow}{r}_{1} - \overset{\rightarrow}{r}_{2}|} \cdot \frac{\varphi_{i}^{\star}(\overset{\rightarrow}{r}_{1}) \varphi_{i}(\overset{\rightarrow}{r}_{1})}{|\overset{\rightarrow}{r}_{1} - \overset{\rightarrow}{r}_{1}|} \cdot \frac{\varphi_{i}^{\star}(\overset{\rightarrow}{r}_{1})}{|\overset{\rightarrow}{r}_{1} -$$

 $\varphi_{i}'\left(\stackrel{>}{r}\right) = \sum_{j} \int d\vec{r}_{2} \frac{\varphi_{j}^{\star}\left(\stackrel{>}{r_{2}}\right) e V\left(\stackrel{>}{r_{2}}\right) \varphi_{i}\left(\stackrel{>}{r_{2}}\right)}{E_{i} - E_{j}} \varphi_{j}\left(\stackrel{>}{r}\right),$   $V\left(\stackrel{\sim}{r_{2}}\right) = e \sum_{n} \int d\vec{r}_{1} \frac{\varphi_{n}^{\star}\left(\stackrel{\sim}{r_{1}}\right) \varphi_{n}\left(\stackrel{\sim}{r_{1}}\right)}{4\pi \left|\stackrel{\sim}{r_{1}} - \stackrel{\sim}{r_{2}}\right|},$ 

et ajoutons les termes précédents aux termes de diffusion Delbrück. Nous retrouvons l'expression (1) de la Note précédente, mais  $\varphi$  se trouve cette fois remplacé par  $\varphi'$ :

$$2\pi e^{2} \sum_{+-} \int d\vec{r} \, d\vec{r'} \frac{\left(\varphi_{-} - \varphi'_{-}\right)^{\star} \left(\stackrel{\star}{\chi}, \stackrel{\star}{\Lambda}_{1}\right) \left(\varphi_{-} - \varphi'_{-}\right) \left(\stackrel{\star}{\varphi} - \varphi'_{-}\right)^{\star} \left(\stackrel{\star}{\chi}, \stackrel{\star}{\Lambda}_{0}\right) \left(\varphi_{-} - \varphi'_{-}\right)}{E_{-} - E_{-} - \left|\stackrel{\star}{k}\right|}.$$

En d'autres termes, les fonctions d'onde sont maintenant celles du champ coulombien du noyau modifié par le potentiel V du nuage des électrons.

<sup>(3)</sup> Les boucles qui apparaissent dans le cinquième graphique et le sixième correspondent à des fluctuations du vide. Les termes correspondants seraient nuls si les électrons étaient libres, parce que le courant de polarisation dans le vide  $\langle j \rangle_0$  est nul. Quand les électrons sont liés, le champ du noyau polarise le vide, la symétrie électrons-positrons de la théorie se trouve détruite et ces termes donnent une contribution à la diffusion.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Mesure de la diffusion des traces dans les émulsions; élimination de la diffusion parasite. Note (\*) de M. Bernard d'Espagnat, présentée par M. Louis de Broglie.

Étude de la méthode dite de la flèche : élimination de l'erreur systématique introduite par la dispersion des grains (spurious scattering); évaluation de l'erreur; élimination possible des erreurs dues à la déformation de l'émulsion.

Nous supposons connue dans son principe la méthode de la flèche. Soient Ox un axe sensiblement parallèle à la trace; Oy \( \text{Ox}; \)  $x_i, y_i (i = 0, 1, ..., n)$  les coordonnées des grains utilisés;  $s = x_{i+1} - x_i$  la longueur de la cellule;  $\omega_i = s^{-1}(y_{i-1} - 2y_i + y_{i+1})$  l'angle entre deux cordes;  $\beta_0^2 s$  l'angle quadratique moyen entre les tangentes à la trajectoire vraie en deux points distants de s;  $r^2$  l'écart quadratique moyen de la dispersion parasite des grains en ordonnées. Chacune des variables aléatoires  $\omega_i$  est la somme de deux variables aléatoires indépendantes  $\omega_i^{(v)}$  (diffusion vraie) et  $\omega_i^{(p)}$  (diffusion parasite). On sait que  $\langle \omega_i^{(v)} \rangle_{\text{moy}} = (2/3)\beta_0^2 s$  (Fermi).  $\langle \omega_i^{(p)2} \rangle_{\text{moy}}$  (erreur systématique) est proportionnel à  $r^2 s^{-2}$  et, d'ordinaire, on choisit s assez grand pour que cette quantité soit inférieure à l'erreur statistique; or nous voulons montrer qu'il est préférable de l'éliminer, suivant l'idée de Moyal (1), en utilisant le fait que les variables aléatoires  $\omega_i^{(v)}, \ldots, \omega_i^{(v)}, \ldots$  d'autre part, ne sont pas indépendantes entre elles et que les corrélations sont différentes dans les deux cas.

Considérons d'abord la diffusion vraie. Les variables  $\omega_i^{(e)}$  et  $\omega_{i+1}^{(e)}$  angles ayant un côté commun, ne peuvent être statistiquement indépendantes; par contre  $\omega_i^{(e)}$  et  $\omega_k^{(e)}$  avec  $|k-i| \geq 2$  le sont en raison de l'indépendance des diffusions élémentaires de part et d'autre de  $x_{i+1}$  ou  $x_{i+1}$ , ainsi

$$\langle \, \omega_{i}^{(\nu)} \, \omega_{i+2}^{(\nu)} \, \rangle_{moy} = \langle \, \omega_{i}^{(\nu)} \, \omega_{i+3}^{(\nu)} \, \rangle_{moy} = \ldots = o.$$

Considérons alors la quantité  $Q = \langle [\omega_i^{(\nu)} + \ldots + \omega_t^{(\nu)} + \ldots]^2 \rangle_{\text{moy}}$ : pour un nombre assez grand, n, de cellules Q tend évidemment vers  $\beta_0^2 ns$ , valeur quadratique moyenne de l'angle dont on a tourné la tangente à la trajectoire sur toute la longueur de la trace; d'autre part, si l'on développe Q on obtient, grâce à  $(1c) Q = \langle \omega_i^{(\nu)2} \rangle_{\text{moy}} + 2n \langle \omega_i^{(\nu)} \omega_{i+1}^{(\nu)} \rangle_{\text{moy}}$ , d'où, connaissant (1a) (Fermi), la relation (1b)

(1 a, b) 
$$\langle \omega_i^{(\nu)2} \rangle_{\text{moy}} = \frac{2}{3} \beta_0^2 s; \quad \langle \omega_i^{(\nu)} \omega_{i+1}^{(\nu)} \rangle_{\text{moy}} = \frac{1}{6} \beta_0^2 s.$$

Étudions de même la diffusion parasite : ici se sont les ordonnées

<sup>(\*)</sup> Séance du 19 février 1951.

<sup>(1)</sup> Phil. Mag., 41, 1950, p. 1058.

 $\mathcal{Y}_{1}^{(p)}, \dots, \mathcal{Y}_{i}^{(p)}, \dots, \mathcal{Y}_{n}^{(p)}$  avec  $\langle \mathcal{Y}_{i}^{(p)} \mathcal{Y}_{k}^{(p)} \rangle_{\text{mov}} = r^{2} \delta_{ik}$  qui jouent le rôle de variables indépendantes, on a

$$\langle \omega_{i}^{(p)} \omega_{k}^{(p)} \rangle_{\text{moy}} = s^{-2} \langle (y_{i-1}^{(p)} - 2y_{i}^{(p)} + y_{i+1}^{(p)}) (y_{k-1}^{(p)} - 2y_{k}^{(p)} + y_{k+1}^{(p)}) \rangle_{\text{moy}}$$

d'où en développant

(2 a, b, c) 
$$\langle \omega_{\ell}^{(p)2} \rangle_{\text{moy}} = 6 r^2 s^{-2}; \quad \langle \omega_{\ell}^{(p)} \omega_{\ell+1}^{(p)} \rangle_{\text{moy}} = -4 r^2 s^{-2}; \quad \langle \omega_{\ell}^{(p)} \omega_{\ell}^{(p)} \rangle_{\text{moy}} = r^2 s^{-2};$$
  
(2 d)  $\langle \omega_{\ell}^{(p)} \omega_{\ell}^{(p)} \rangle_{\text{moy}} = 0 \quad (|k-i| \ge 3).$ 

Les formules (1 a, b, c) et (2 a, b, c) donnent

(3 a, b) 
$$\langle \omega_i^2 \rangle_{\text{moy}} = \frac{2}{3} \beta_0^2 s + 6 r^2 s^{-2}; \qquad \langle \omega_i \omega_{i+1} \rangle_{\text{moy}} = \frac{1}{6} \beta_0^2 s - 4 r^2 s^{-2};$$
  
(3 c)  $\langle \omega_i \omega_{i+2} \rangle_{\text{moy}} = r^2 s^{-2},$ 

(4) 
$$\beta_0^2 s = \frac{12}{11} \left( \langle \omega_i^2 \rangle_{\text{moy}} + \frac{3}{2} \langle \omega_i \omega_{i+1} \rangle_{\text{moy}} \right)$$

(4) est analogue dans la méthode de la flèche de formules données par Molière (2).

Erreur. — Posons  $R = \Sigma_i [\omega_i^2 + (3/2)\omega_i\omega_{i+1}]$  ou plus généralement avec Molière (2),  $R = \Sigma_{i,k}b_{ik}\omega_i\omega_k$  et, d'autre part,  $\langle \omega_i^{(\nu)}\omega_k^{(\nu)}\rangle_{moy} = A_{ik}^{(\nu)}; \langle \omega_i^{(p)}\omega_k^{(p)}\rangle_{moy} = A_{ik}^{(p)}$ , alors  $\langle \omega_i\omega_k\rangle_{moy} = A_{ik} = A_{ik}^{(\nu)} + A_{ik}^{(p)}$ . Ici  $b_{ii} = 1$ ;  $b_{i,i\pm 1} = 3/4$ ;  $b_{ik} = 0$  si  $|i-k| \ge 2$  et les  $A_{ik}^{(\nu)}$ ,  $A_{ik}^{\rho}$  sont donnés par les formules  $(1 \ abc)$ ,  $(2 \ abcd)$ . Alors (3) on obtient, par un calcul simple,

$$\langle R \rangle_{moy} = T_r(bA): \qquad \langle R^2 \rangle_{moy} = \langle R \rangle_{moy}^2 = 2 T_r(bAbA),$$

cette dernière quantité, écart quadratique moyen  $\langle \delta R \rangle^2$  de  $\langle R \rangle_{moy}$  si  $\beta_0$  est connu, peut réciproquement servir à évaluer  $\delta \beta_0$  si  $\langle R \rangle_{moy}$  est connu : le calcul numérique de la Trace donne  $(n \gg 1)$ .

(5) 
$$\frac{\delta\beta_0}{\beta_0} = \frac{1}{2} \frac{\langle \delta R \rangle}{\langle R_{\text{moy}} \rangle} = (2n)^{-\frac{1}{2}} \frac{12}{11} \left[ 1,649 + \left( \frac{1}{3} + \frac{7\lambda}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}},$$

avec n, nombre de  $\omega_i$  mesurés et  $\lambda = r^2 \beta_0^{-2} s^{-3} \dots (6)$ .

Il convient en fait de multiplier  $\delta \beta_0$  par un facteur 2 ou 3 pour avoir de bonnes limites d'erreur.

Cellule optimum. — Tenant compte du fait que  $n=l_0s^{-1}\sim\lambda^{1/3}$ , on trouve une valeur optimum de  $\lambda$  indépendante de l'énergie, de  $l_0$  et de la nature du milieu :  $\lambda_{\rm opt}=0,136$ ; d'où  $s_{\rm opt}$  par (6) si l'on connaît approximativement r et  $\beta_0$ . On a alors  $\delta\beta_0/\beta_0\approx 1,6(2n)^{-1/2}$  tandis que par l'ancienne méthode (statistique portant seulement sur  $\omega_i^2$ ) on aurait obtenu pour l'évaluation correspondante

<sup>(2)</sup> G. Molière, Z. Phys. (à paraître) [manuscrit communiqué par l'auteur].

<sup>(3)</sup> Approximation Gaussienne.

de l'erreur statistique  $\delta\beta_0/\beta_0 \approx (2n)^{-1/2}$ , mais il aurait fallu alors prendre s assez grand pour que l'erreur systématique due à la diffusion parasite soit petite devant l'erreur statistique. On voit aisément que l'erreur totale dépasse celle de la présente méthode.

Elimination des déformations dans la gélatine. — On supposera ces déformations lentes et continues : alors si  $\theta_i$  est l'angle en projection dont est

déformée la trace de  $x_{i-1}$  à  $x_i$  on aura

$$\theta_{\it i}^{\,2} \approx \theta_{\it i}\theta_{\it i+1} \approx \theta_{\it i}\theta_{\it i+2} \qquad d\mbox{'où} \quad \left<\theta_{\it i}^{\,2}\right>_{moy} = \left<\theta_{\it i}\theta_{\it i+1}\right>_{moy} = \left<\theta_{\it i}\theta_{\it i+2}\right>_{moy};$$

on peut donc compléter les équations (3, a, b, c) par un même terme constant qu'on éliminera ensuite en même temps que r, ce qui donne (\*)

$$\beta_0^2 s = \frac{6}{5} \left( \left\langle \omega_i^2 \right\rangle_{\text{moy}} + \left\langle \omega_i \omega_{i+1} \right\rangle_{\text{moy}} - 2 \left\langle \omega_i \omega_{i+2} \right\rangle_{\text{moy}} \right)$$

Remarque. — Les erreurs dues à la translation de la platine ne sont pas éliminées par (4) car elles correspondent à un r variable avec  $x_i$  ( $^s$ ).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Étude de la distribution du potentiel électrique dans un cas particulier. Note (\*) de M<sup>me</sup> Andrée Goudot, présentée par M. Louis de Broglie.

1° Dans la cellule vivante, le protoplasma est constitué par un complexe colloïdal particulier de protides, de lipides et de sels dans une solution électrolytique diluée.

Les solutions colloïdales présentent une conductibilité électrique légèrement supérieure à celle du liquide micellaire séparé par ultrafiltration. De là M. J. Duclaux émit l'hypothèse que les micelles sont ionisées. Dans la matière vivante les micelles se présentent comme de gros granules de composés protéo-lipoïdiques liés à des ions simples. Chaque granule peut être considéré comme possédant une charge négative, puisqu'il est associé à des ions métalliques positifs, qui sont en majorité des ions K<sup>+</sup>. Mais s'il est vrai que ces ions positifs sont attirés par un granule négatif, ils sont néanmoins soumis à une dispersion désordonnée. Le gros anion et les ions libres forment ce que l'on a appelé, d'après Helmholtz, une « couche double diffuse ».

L'étude morphologique de la cellule montre que la zone sous-jacente à la membrane est la plus dense en composés protéo-lipoïdiques. L'étude physiologique nous a appris que la cellule possède une enveloppe positive par rapport à l'intérieur.

<sup>(4)</sup> Cellule optimum au moins 1,5 fois plus grande qu'avec (4).

<sup>(5)</sup> LEVI SETTI, Nuovo Cimento, VIII; 2, 1951, p. 96, cf. fig. 3.

<sup>(\*)</sup> Séance du 19 février 1951.

2º Potentiel de membrane à l'état de repos. — M. Hodgkin (') a étudié en collaboration avec M. Huxley, les échanges ioniques d'un axone avec le milieu ambiant (solution physiologique). Ils ont trouvé qu'à l'état de repos du nerf, les échanges se font à peu près en sens unique : des ions K+ sortent de l'axone. Le nuage d'ions positifs, formé par les ions K sortants, peut expliquer la polarisation positive de la surface du nerf à l'état de repos.

Reportons-nous pour cela à un gros anion lipoïdo-protéique et considérons un petit élément de volume dV à l'extrémité d'un rayon vecteur r très court ayant son origine à l'anion. En faisant la moyenne de la charge, pendant un temps suffisamment long par rapport aux fluctuations browniennes (10<sup>-12</sup> sec), nous trouverons que l'élément de volume est chargé positivement. En effet la probabilité pour qu'un ion positif se trouve à la distance considérée de l'anion est suivant le théorème de répartition de Boltzmann, supérieure à la probabilité pour qu'un ion négatif se trouve à la même distance. De plus, les gros anions sont retenus par la membrane et forment à son interface une zone riche en gros éléments lipoïdo-protéidiques; seuls les ions libres K peuvent passer mais sont retenus près de la surface par l'action des anions. Il existe entre les ions positifs et un ion négatif une liaison lâche dont l'action diminue à mesure que la distance augmente.

C'est de cette façon qu'il semble facile d'expliquer la polarisation positive des cellules vivantes et de la cellule nerveuse en particulier.

 $3^{\circ}$  Nous pouvons calculer le potentiel d'un élément dV à la surface de la membrane. Suivant le principe de distribution de Maxwell-Boltzmann, et pour satisfaire à l'équation de Poisson, nous devons avoir

$$\Delta \psi = \frac{4\pi}{D_o} \, \rho,$$

 $\psi$  étant la valeur moyenne dans le temps du potentiel au point considéré  $D_0$ , la constante diélectrique du milieu considéré (solution de Ringer),  $\varphi$  la densité électrique vraie dans le milieu de constante diélectrique  $D_0$ . Cette densité peut être calculée à partir du principe de Maxwell-Boltzmann et nous aurons, si  $\varepsilon$  est la charge absolue des ions,  $\varphi = 2n\varepsilon \sinh{(\varepsilon\psi/kT)}$ . Le potentiel devient solution de l'équation aux dérivées partielles

$$\Delta\psi = \frac{8\pi n\varepsilon}{D_0} sh \frac{\varepsilon\psi}{kT}.$$

Et puisque nous sommes dans le cas des solutions diluées  $\Delta \psi = (8 \pi n \epsilon^2/D_0 kT)$ , posons

$$\frac{1}{Z} = \sqrt{\frac{D_0 kT}{8\pi n \varepsilon^2}}.$$

<sup>(1)</sup> Colloque international de Physiologie, Paris, avril 1949.

où χ a les dimensions de l'inverse d'une longueur qui est la donnée essentielle

de la théorie de Debye.

L'équation aux dérivées partielles prend la forme très simple  $\Delta \psi = \chi^2 \psi$ , que l'on peut essayer de résoudre en considérant le rayon vecteur r qui joint un anion au nuage d'ions correspondant et passant par l'intervalle le plus proche d'où sont sortis les ions. r est approximativement égal à l'épaisseur de la membrane. Nous avons alors, pour le potentiel moyen,

$$\psi = \frac{\varepsilon}{D_0} \frac{e^{-\chi r}}{r},$$

cette expression peut être décomposée en une somme de deux termes :  $\psi = \psi_{\rm I} + \psi_{\rm II}$ ,  $\psi_{\rm I}$  représente le potentiel de l'anion  $\psi_{\rm I} = -\left(\epsilon/{\rm D_0}\right)\left(1/r\right)$ ;  $\psi_{\rm II}$  le potentiel créé par le nuage d'ions positifs au point P; dans le cas qui nous occupe, c'est le potentiel créé par les ions K<sup>+</sup> à la surface de la membrane

$$\psi_{\rm M} = \frac{\varepsilon}{D_0} \frac{1 - e^{-\chi r}}{r}.$$

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Développement d'une théorie de Marcel Riesz (1). Forme covariante de la fonction de distribution de l'impulsion-énergie de l'électron libre. Note de M. OLIVIER COSTA DE BEAUREGARD, présentée par M. Louis de Broglie.

On complète une théorie de M. Riesz (1) par la considération des énergies négatives et par celle de la transformation de Fourier réciproque.

 $\psi(x^i)$  (i=1,2,3,4), désignant une solution de l'équation de Dirac sans quadripotentiel  $(\gamma_i p^i - \mu)\psi = 0$ , et  $\varphi(p^i)$  sa transformée de Fourier à quatre dimensions, l'on voit en appliquant à  $\psi$  l'opérateur  $p_i p^i + \mu^2$  que la transformation de  $\varphi$  en  $\psi$  se réduit à une intégrale triple étendue aux deux nappes de l'hyperboloïde  $p_i p^i = -\mu^2$ , dont  $\partial v^i$  où  $\partial v$  désignera l'élément  $(\mu \partial v^i = p^i \partial v, \mu)$  et  $\partial v$  essentiellement positifs); on peut donc écrire

(1) 
$$h^{\frac{2}{3}}\psi(x^i) = \iiint_{\mathcal{H}} \gamma^j e^{\frac{2\pi i}{\hbar} p^k x_k} \varphi(p^i) \, \delta v_j = \iiint_{\mathcal{H}} e^{\frac{2\pi i}{\hbar} p^k x_k} \varphi(p^i) \, \delta v_j$$

 $\zeta(p^i)$  désignant une fonction arbitraire définie sur  $\mathcal{H}$ , la solution  $\varphi$  la plus générale et de la forme  $(\gamma_i p^i + \mu) \zeta(p^k)$ .

Introduisons entre les points des deux nappes de  $\mathcal{H}$  la correspondance biunivoque covariante  $p_-^i = -p_+^i$ , et posons  $\varphi_-(p_+^i) = \varphi(p_-^i)$ ,

$$(2) \hspace{1cm} h^{\frac{2}{3}}\psi_{+} = \iint_{\mathcal{H}_{+}} e^{\frac{2\pi l}{\hbar} p^{k} x_{k}} \varphi_{+}(p^{l}) \, \delta v, \hspace{1cm} h^{\frac{2}{3}}\psi_{-} = \iint_{\mathcal{H}_{+}} e^{\frac{2\pi l}{\hbar} p^{k} x_{k}} \varphi_{-}(p^{l}) \, \delta v,$$

<sup>(1)</sup> Actes du 10° Congrès des mathématiciens scandinaves, Copenhague, 1946, p. 138-144.

 $\psi = \psi_+ + \psi_-$ . Il est aisé de remplacer les deux intégrales précédentes pour des intégrales planes du type usuel.

(3) 
$$h^{\frac{2}{3}}\psi_{+} = \iint \frac{\mu}{p_{+}^{4}} e^{\frac{2\pi t}{h} \frac{p_{+}^{k} p_{+}^{k} p_{k}}{h}} \varphi_{+} \begin{pmatrix} \gamma \\ p \end{pmatrix} \delta v_{+}^{4}, \quad h^{\frac{2}{3}}\psi_{-} = \iint \frac{\mu}{p_{-}^{1}} e^{\frac{2\pi t}{h} \frac{p_{+}^{k} x_{k}}{h}} \varphi_{-} \begin{pmatrix} \gamma \\ p \end{pmatrix} \delta v_{+}^{4}.$$

Montrons maintenant que le  $\varphi(p^i)$  défini par la formule (2)

(4) 
$$-\mu h^{\frac{2}{3}} \varphi(p^l) = \pm \iiint_{\mathcal{E}} p^j e^{-\frac{2\pi l}{\hbar} p^k x_k} \psi(x^l) \, \delta u_j$$

est indépendant de l'hypersurface & du genre espace et identique au  $\varphi(p^i)$  figurant dans (1); le signe  $\pm$  est à prendre suivant que  $p^i = p_{\pm}^i$ . Compte tenu de l'orthogonalité des fonctions  $\psi_{\pm}$  avec les ondes planes  $p_{\pm}^i(3)$ , et distinguant les deux cas  $p_{\pm}^i$  et  $p_{\pm}^i$ , la formule (4) a pour conséquences les deux formules réciproques des formules (3) (2).

(5) 
$$\begin{cases} -h^{\frac{2}{3}} \frac{\mu}{p_{+}^{4}} e^{\frac{2\pi i}{\hbar} p_{+}^{4} x_{4}} & \varphi_{+}(\hat{p}) = \iint_{x_{k} = \text{const.}} e^{\frac{2\pi i}{\hbar} \hat{p}_{*} \hat{x}_{*}} \psi_{+}(x^{i}) \, \delta u^{i}, \\ -h^{\frac{2}{3}} \frac{\mu}{p_{+}^{4}} e^{-\frac{2\pi i}{\hbar} p_{+}^{4} x_{1}} \varphi_{-}(\hat{p}) = \iint_{x_{1} = \text{const.}} e^{\frac{2\pi i}{\hbar} \hat{p}_{*} \hat{x}_{*}} \psi_{-}(x^{i}) \, \delta u^{i}; \end{cases}$$

ce résultat étant obtenu quel que soit le référentiel galiléen et, dans celui-ci, quel que soit le niveau  $x_{\lambda}$  d'intégration à temps constant, la propriété annoncée est établie (4).

 $\psi_4$ ,  $\varphi_4$  et  $\psi_2$ ,  $\varphi_2$  désignant deux solutions de l'équation de Dirac, et compte tenu de l'orthogonalité des ondes planes  $p_+^i$  et  $p_-^i$  (3), l'égalité de Parseval associée aux formules (3) et (5) s'écrit

le flux du premier membre est conservatif à travers toute & du genre espace; en vertu du lemme généralisé de M. Riesz  $\mu^2 \varphi_1^- \gamma_k \varphi_2 = p_+^k \varphi_1 \gamma_i p_+^i \varphi_2$ , le second membre se transforme, et il vient l'égalité de Parceval covariante  $(\psi = \psi^+ \gamma^0, \bar{\varphi} = \varphi^+ \gamma^0)$ 

Finalement, les valeurs et fonctions propres de l'impulsion, énergie de l'électron libre ont été définies sur une hypersurface du genre espace & quelconque; les pre-

<sup>(2)</sup> Le signe — s'introduit par la manière dont figurent les imaginaires pures  $p^4$ ,  $\delta v^4$ ,  $\delta u^4$  dans (3) et (5).

<sup>(3)</sup> Propriété déductible des formules (3), compte tenu du fait que le référentiel galiléen utilisé est arbitraire.

<sup>(4)</sup> Il sussit de passer par la transformation en intégrale quadruple.

mières sont nécessairement telles que  $p_i p^i = -\mu^2$ , et les secondes, compte tenu nécessairement et automatiquement des énergies négatives, forment un système orthogonal et complet. Le second membre de (7), avec  $\varphi_2 = \varphi_4 = \varphi$ , est évidemment la fonction de distribution de l'impulsion énergie, et, en posant  $\varphi_2 = e^{(2\pi l/\hbar)\rho^k\gamma_k} \varphi_1$ , l'on obtient bien au premier membre notre fonction caractéristique de l'impulsion-énergie (3) qui, dans le cas présent, est indépendante de  $\mathcal{E}$ . Remarquons enfin que l'application successive des formules (4) et (1) résout le problème de Cauchy pour l'électron libre (3).

La validité de l'intégrale (4) n'est pas restreinte aux hypersurfaces  $\mathcal{E}$  du genre espace, mais subsiste pour toute  $\mathcal{E}$  coupant une seule fois et totalement l'hypertube d'Univers où  $\psi$  n'est pas nulle. Ceci permet de compléter notre théorie de la diffraction-hachage d'une onde électronique (7), en montrant que les ondes évanescentes fournies par notre calcul initial sont identiquement nulles; de l'ouverture ne s'échappent que les ondes planes à énergies positives et négatives, transmises et réfléchies, à propos desquelles nous avions suggéré l'interprétation feynmannienne du positon. Cette expérience de pensée représente une mesure à  $x_4$  donnée des coordonnées  $x_2$ ,  $x_3$ ,  $x_4 = it$  de l'électron, et n'introduit pas de statistique sur  $x_4$ ; la  $4^a$  relation d'incertitude s'y révèle homogène aux  $2^a$  et  $3^a$ , tout en conservant sa signification traditionnelle (8).

La présente théorie ne se généralise pas au cas d'un quadripotentiel régnant, et les transformations de Fourier quadruples sont alors inévitables.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Opérateur hermitien, de caractère stochastique, et opérateur covariant, de dérivation des spineurs, dans un espace de Riemann (à quatre dimensions). Note de M. Georges Bodiou, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Dans l'espace euclidien, des postulats relatifs à une dépendance stochastique entre les composantes  $p_i$  du vecteur impulsion et les composantes  $x^i$  du vecteur  $\overrightarrow{OM}$ , conduisent à calculer la valeur moyenne d'une fonction des  $p_i$ , soit F(p), par les formules

$$\bar{\mathbf{F}}_{(p)} = \int \psi_{(x)}^* \mathbf{F} \left( -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_{(x)} dx dy dz,$$

où les  $\psi$  sont des éléments de l'espace de Hilbert-Hermite des fonctions à

(3) Comptes rendus, 232, 1951, p. 214-216.

<sup>(6)</sup> Une autre résolution figure dans Schwinger, Phys. Rev., 74, 1948, équat. (2.23) et (2.24), p. 1451. La solution pour le cas avec quadripotentiel a été donnée par Fock, Phys. Zeit. Sowjet., 12, 1937, p. 411-416.

<sup>(7)</sup> Comptes rendus, 225, 1947, p. 724 et 227, 1948, p. 1210.

<sup>(8)</sup> Voir notamment L. DE BROGLIE, L'électron magnétique, Paris, 1934, p. 303-304.

module carré sommable, ce qu'on exprime en disant que les opérateurs  $p_i$  et  $-(h/2\pi i)(\partial/\partial x^i)$  sont équivalents.

2. Si F dépend à la fois des  $p_i$  et des  $x^i$ , son ondulisation, c'est-à-dire sa transformation en un opérateur fonction des  $(h/2\pi i)(\partial_i\partial x_i)$  et des  $x^i$ , n'est définie que par la condition qu'il doit être hermitien, les  $x^i$  et les  $(h/2\pi i)(\partial_i\partial x^i)$  ne commutant pas. Par exemple si F est linéaire aux  $p_i$ :  $F(p, x) = O_i^{\prime\prime} p_i$ , on prendra

$$\mathbf{F}\left(\mathsf{op\acute{e}rateur}\right) = \frac{\mathbf{O}_{l}^{\prime l}p_{l} + p_{l}\mathbf{O}_{l}^{\prime l}}{2} = \frac{\mathbf{F} + \mathbf{F}^{\star}}{2} = \mathbf{F} + \frac{\mathbf{F}^{\star} - \mathbf{F}}{2},$$

qui est hermitien.

3. Considérons maintenant un espace quelconque de Riemann en coordonnées  $\xi$  quelconques; choisissons des repères locaux de cet espace, égaux entre eux,  $(\Omega)$  dans lesquels le  $ds^2$  prend la forme:

$$ds^2 = (d\omega^1)^2 + (d\omega^2)^2 + (d\omega^3)^2 + (d\omega^4)^2$$
,

où les  $d\omega^i$  ne sont pas nécessairement des différentielles totales, mais des formes de Pfaff.

On le rapporte à de nouvelles coordonnées x pour lesquelles on fait l'hypothèse d'une dépendance stochastique quantique entre les composantes contravariantes  $x^i$  de OM et les composantes covariantes  $p_i$  de vecteurs impulsions d'univers, entraînant  $p_i = -(h/2\pi i)(\partial/\partial x^i)$ .

Les composantes p dans les (X), deviennent P dans les  $(\Omega)$ , et l'on a  $P_i = O_i'' p_i$ , où les  $O_i''$  sont des fonctions des x; en tant que grandeurs aléatoires quantiques, par référence au système (X), ces fonctions  $P_i$  doivent être corrigées, lors de leur ondulisation, du terme  $(F^* - F)/2$ , c'est-à-dire ici du terme additif  $-(h/2\pi i)(1/2)[\partial(O_i')/\partial x']$ , qu'on peut appeler terme complémentaire de réalité.

Les P<sub>i</sub> deviennent alors les opérateurs

$$D_{i} = \frac{\partial}{\partial \omega^{i}} + \frac{1}{2} \frac{\partial (O_{i}^{\prime})}{\partial x^{i}}$$

que nous appellerons opérateur de dérivation hermitienne.

4. Par ailleurs, les spineurs, liés à certains couples de biplans isotropes, sont définis par référence à des repères égaux entre eux, tels les  $(\Omega)$ . On peut définir pour ces repères une différentiation covariante des spineurs (¹). On peut ensuite écrire une équation « symbolique » de Dirac, sous forme matricielle; mais nous montrons que ce n'est que si les repères  $(\Omega)$  satisfont à la condition

(2) 
$$C_{ij}^l + C_{il}^i + C_{li}^i = 0$$
 ou  $\Gamma_{ij}^l + \Gamma_{jl}^i = 0$  (2) quels que soient les  $i, j, l$ ,

<sup>(1)</sup> E. CARTAN, Leçons sur les spineurs, II, § 174, 175, 176.

<sup>(2)</sup> R. LAGRANGE, Calcul disservitel absolu, p. 19.

que la matrice qui opère sur le spineur  $\psi$  dans cette équation est une matrice de vecteur covariant, condition nécessaire pour qu'on puisse considérer l'équation différentielle de Dirac comme provenant de l'ondulisation d'une équation géométrique (P,imc)  $\psi = -\psi$ , c'est-à-dire de l'introduction d'une dépendance stochastique entre les composantes de P et celles de OM dans un système convenable de coordonnées.

Il existe une infinité de repères  $(\Omega)$  qui vérifient la condition (2), par exemple ceux formés par les vecteurs unitaires tangents à un quadruple de lignes coordonnées orthogonales (exemple : espaces de Minkowski et de Schwarzschild rapportés aux vecteurs unitaires tangents aux lignes coordonnées polaires).

5. Nous cherchons alors les conditions (1) que doit remplir un système (X) de coordonnées d'un espace donné, pour que la dérivation covariante de spineurs relatifs à un champ de repères égaux de cet espace, repères satisfaisant à la condition (2), soit identique à la dérivation hermitienne relative à ces coordonnées (X); nous trouvons qu'il faut et suffit que le volume du 4-èdre fondamental des (X) soit constant; il existe toujours une infinité de systèmes de coordonnées satisfaisant à cette condition (1); ce sont ceux dans lesquels toute intégrale de volume

$$\int \Psi_{(\xi)}^\star F(\xi) \, \Psi_{(\xi)} \sqrt{g} \, d\xi^{\scriptscriptstyle 1} \, d\xi^{\scriptscriptstyle 2} \, d\xi^{\scriptscriptstyle 3} \, d\xi^{\scriptscriptstyle 4}, \qquad \text{s'\'ecrit} \quad \int \Psi_{(x)}^\star F(x) \, \Psi_{(x)} \, dx^{\scriptscriptstyle 4} \, dx^{\scriptscriptstyle 2} \, dx^{\scriptscriptstyle 3} \, dx^{\scriptscriptstyle 4},$$

c'est-à-dire ceux qui permettent justement d'interpréter les  $\Psi$  comme des densités complexes de répartition des x, sur leurs axes.

Les coordonnées rectangulaires d'espace pur et  $x^*$  satisfont dans l'espace de Schwarzschild à cette condition (1); la dérivation covariante des spineurs liés aux repères définis plus haut, est donc identique à leur dérivation hermitienne ou stochastique relative à ces coordonnées.

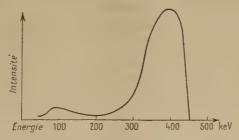
6. En résumé, le spineur est un être géométrique défini par référence à un champ de repères égaux; son interprétation statistique est relative à un système déterminé de coordonnées; mais il existe dans tout espace de Riemann, une infinité de champs de repères égaux pour lesquels l'équation géométrique de Dirac:  $(P/\text{imc}) \Psi = -\Psi$ , qui exprime l'invariance du spineur dans la symétrie relative à l'hyperplan perpendiculaire à P, s'ondulise de façon covariante mais statistiquement interprétable par rapport à une infinité de systèmes convenables de coordonnées; ce qui autorise la coexistence du point de vue géométrique et du point de vue probabiliste.

ÉLECTRONIQUE. — Quelques mesures sur un accélérateur linéaire. Note (\*) de MM. Pierre Grivet et Jean Vastel, présentée par M. Louis de Broglie.

On a construit et essayé la première cellule d'un accélérateur linéaire d'électrons, destiné à fournir 4 à 5 MeV. Cet appareil, du type à ondes progressives, est alimenté en impulsions de 2<sup>µ,s</sup> sous 80 kV et donne des électrons de 0,4 MV avec un débit instantané de plusieurs milliampères; les caractéristiques mesurées obéissent remarquablement aux formules théoriques.

Nous avons étudié et construit un accélérateur linéaire d'électrons, fonctionnant sur une fréquence de 3000 Mc ( $\lambda=10^{\rm cm}$ ). L'appareil met en jeu des ondes progressives, le déphasage du champ en les points homologues de deux cavités successives étant d'un quart de période, et chacune vibrant suivant le mode  $E_{01}$ .

L'énergie de haute fréquence est fournie par un magnétron (type MC 101 de la Compagnie Générale de T. S. F), pouvant donner une puissance de 0,5 mW en crête; il est alimenté par des impulsions de 2<sup>µs</sup>, répétées 100 fois par seconde. On a expérimenté jusqu'à présent avec une longueur de guide de 25<sup>cm</sup> seulement; elle est équivalente à un champ statique axial de 15 kV/cm et accélère jusqu'à une vitesse de 0,83 c (énergie 0,4 meV) les électrons qui n'ont à l'entrée de l'appareil qu'une vitesse de 0,5 c (énergie 80 keV). Malgré la faible longueur du guide, l'effet de groupement est marqué et le spectre des énergies présente un maximum accusé (fig. 1). La valeur de crête du courant



est d'environ de 10 mA et l'on note déjà la nécessité de régler le courant pour adapter au mieux la charge électronique aux possibilités du guide accélérateur; c'est dans ces conditions qu'on observe le spectre le plus favorable aux grandes énergies. La plus grande partie de l'énergie H. F. reste inutilisée et se trouve dissipée dans une charge, aussi parfaitement absorbante que possible (taux d'onde stationnaire à l'entrée inférieur à 1,01 à vide) et dont la structure permet de mesurer avec sécurité l'énergie mise en jeu: 200 kW jusqu'à présent. L'accélérateur avait été prévu pour utiliser cette puissance et le sacrifice de 350 kW avait été délibérément consenti pour augmenter la sécurité de fonctionnement

<sup>(\*)</sup> Séance du 19 février 1951.

dans ces expériences préliminaires, où il était désirable d'explorer une large bande de fréquence de part et d'autre de la fréquence nominale du magnétron  $(\Delta f = \pm 20 \text{ Mc})$ ; le tube est à accord fixe et l'on ne peut modifier la longueur

d'onde qu'au détriment de la qualité de l'adaptation.

L'appareil est entièrement démontable, le guide accélérateur lui-même est constitué par un empilage de cavités cylindriques en contact; on a consacré beaucoup de soins à l'usinage des cavités, à leur argenture et à leur polissage; la précision atteinte s'est montrée suffisante pour apparier la fréquence de fonctionnement à celle de la source. Un champ magnétique axial de 100 gauss assure la stabilité transversale des trajectoires; il est produit par des bobines extérieures. Le vide est assuré par une pompe à diffusion de mercure et un piège à air liquide, il atteint environ 3.10<sup>-8</sup> mm en marche.

Les impulsions de grande puissance sont produites par un arc tournant. Les expériences portent actuellement sur une nouvelle section de 75cm de long; le champ axial y est plus élevé et elle pourra donner, dans les mêmes conditions.

des énergies supérieures à 1 MeW.

OPTIQUE. — Étude de la lumière diffusée par une solution de bâtonnets anisotropes. Note (\*) de MM. Paul Horn, Henri Benoit et Gérald Oster, présentée par M. Jean Cabannes.

Pour interpréter les mesures de dissymétrie de la lumière diffusée par une solution isotrope de bâtonnets dont les dimensions sont comparables à la longueur d'onde de la lumière utilisée, on dispose à l'heure actuelle de la théorie de Debye (¹). Dans cette théorie on assimile le bâtonnet infiniment mince à un ensemble de résonateurs ponctuels, isotropes et indépendants, répartis sur toute sa longueur L. Dans ce travail nous essayons de généraliser la théorie de Debye en tenant compte de l'anisotropie du bâtonnet, c'est-à-dire en admettant que les résonateurs élémentaires possèdent deux polarisabilités principales  $\alpha$  et  $\beta$  dans la direction du bâtonnet et dans une direction perpendiculaire.

Soit OZ l'axe du bâtonnet ayant une extrémité en O et dont l'orientation est définie dans le système Oxyz par l'angle  $\eta = \widehat{Oz}$ ,  $\widehat{OZ}$  et l'angle  $\varphi$  des plans (OZ, Oz) et (Oz, Oy). Pour la commodité nous supposerons que le plan xOy est horizontal.

L'onde plane incidente, se propageant parallèlement à  $O_x$ , est supposée polarisée soit parallèlement à  $O_x$  soit parallèlement à  $O_z$ . On peut alors calculer les quatre composantes  $V_v$ ,  $H_v$ ,  $V_h$ ,  $H_h$  du vecteur lumineux diffusé dans la direction d'observation OS du plan  $xO_y$ , faisant avec  $O_y$  l'angle  $\theta$  en

<sup>(\*)</sup> Séance du 12 février 1951.

<sup>(1)</sup> B. H. ZIMM, R. S. STEIN et P. DOTY, Polym. Bull., 1, 1945, p. 90.

composant comme dans la théorie de Debye, les vecteurs lumineux, diffusés par les différents points du bâtonnet. On a ainsi

$$\begin{split} \mathbf{V}_{\nu} &= \frac{2 \, \mathbf{E}^2}{\mathbf{L}^2} \int_0^{\mathbf{L}} [ \ \alpha \cos^2 \eta + \beta \sin^2 \eta \ ]^2 \, e^{\frac{2 \, i k r \sin \eta \sin \left( \phi - \frac{\theta}{2} \right) \sin \frac{\theta}{2}} (\mathbf{L} - r) \, dr, \\ \mathbf{H}_{\nu} &= \frac{2 \, \mathbf{E}^2}{\mathbf{L}^2} \int_0^{\mathbf{L}} (\alpha - \beta)^2 \sin^2 \eta \cos^2 \eta \sin^2 (\phi - \theta) \, e^{\frac{2 \, i k r \sin \eta \sin \left( \phi - \frac{\theta}{2} \right) \sin \frac{\theta}{2}} (\mathbf{L} - r) \, dr, \\ \mathbf{V}_{h} &= \frac{2 \, \mathbf{E}^2}{\mathbf{L}^2} \int_0^{\mathbf{L}} (\alpha - \beta)^2 \sin^2 \eta \cos^2 \eta \sin^2 \phi \, e^{\frac{2 \, i k r \sin \eta \sin \left( \phi - \frac{\theta}{2} \right) \sin \frac{\theta}{2}} (\mathbf{L} - r) \, dr, \\ \mathbf{H}_{h} &= \frac{2 \, \mathbf{E}^2}{\mathbf{L}^2} \int_0^{\mathbf{L}} [ \beta \cos \theta + (\alpha - \beta) \sin^2 \eta \sin \phi \sin (\phi - \theta) ]^2 \, e^{\frac{2 \, i k r \sin \eta \sin \left( \phi - \frac{\theta}{2} \right) \sin \frac{\theta}{2}} (\mathbf{L} - r) \, dr. \end{split}$$

Dans cette expression E est l'amplitude du vecteur lumineux incident et k représente le rapport  $2\pi/\lambda'$  où  $\lambda'$  est la longueur d'onde de la lumière dans la solution.

L'intensité moyenne des composantes  $V_c$ ,  $H_c$ ,  $V_h$  et  $H_h$  de la lumière diffusée par tous les bâtonnets dont l'orientation est distribuée de manière uniforme est alors :

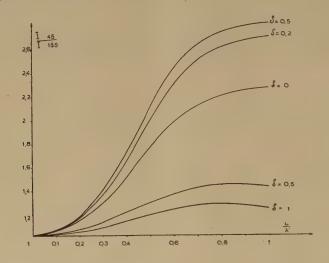
$$\begin{split} \overline{V}_{\nu} &= \frac{1}{4\pi} \int_{0}^{\pi} \int_{0}^{2\pi} V_{\nu} \sin \eta \, d\eta \, d\varphi \\ &= (\mathbf{i} - \delta)^{2} \left[ \frac{\mathrm{S}i(2x)}{x} - \frac{\sin^{2}x}{x^{2}} \right] + 3\delta(\mathbf{i} - \delta) \left[ \frac{\cos 2x}{2x^{2}} + \frac{\sin 2x}{4x^{3}} - \frac{\mathbf{i}}{x^{2}} + \frac{\mathrm{S}i(2x)}{x} \right] \\ &+ \frac{27\delta^{2}}{8} \left[ \frac{\sin 2x}{8x^{3}} - \frac{\cos 2x}{4x^{4}} + \frac{\sin 2x}{4x^{3}} + \frac{\cos 2x}{2x^{3}} - \frac{4}{3x^{2}} + \frac{\mathrm{S}i(2x)}{x} \right], \\ \overline{H}_{\nu} &= \overline{V}_{h} = \frac{1}{4\pi} \int_{0}^{\pi} \int_{0}^{2\pi} H_{\nu} \sin \eta \, d\eta \, d\varphi \\ &= \frac{9\delta^{2}}{4} \left\{ \left[ \frac{\cos 2x}{2x^{2}} - \frac{\sin 2x}{4x^{3}} - \frac{1}{x^{2}} + \frac{\mathrm{S}i(2x)}{x} \right] \\ &- \frac{3}{4} \left[ \frac{\sin 2x}{8x^{3}} - \frac{\cos 2x}{4x^{4}} + \frac{\sin 2x}{4x^{3}} + \frac{\cos 2x}{2x^{2}} - \frac{4}{3x^{2}} + \frac{\mathrm{S}i(2x)}{x} \right] \right\}, \\ \overline{H}_{h} &= \frac{1}{4\pi} \int_{0}^{\pi} \int_{0}^{2\pi} H_{h} \sin \eta \, d\eta \, d\varphi \\ &= \left[ \frac{(\delta + 2)^{2}}{4} \cos^{2}\theta + \frac{9\delta^{2}}{8} \right] \left[ \frac{\mathrm{S}i(2x)}{x} - \frac{\sin^{2}x}{x^{2}} \right] \\ &- \left[ \frac{9\delta^{2}}{8} + \frac{3\delta^{2} + 6\delta}{4} \cos^{2}\theta \right] \left[ \frac{\cos 2x}{2x^{2}} + \frac{\sin 2x}{4x^{3}} + \frac{\mathrm{S}i(2x)}{x^{2}} \right] \\ &+ \frac{27\delta^{2}}{64} (2\cos^{2}\theta + 1) \left[ \frac{\sin 2x}{8x^{5}} - \frac{\cos 2x}{4x^{4}} + \frac{\sin 2x}{4x^{2}} + \frac{\cos 2x}{2x^{2}} - \frac{4}{3x^{2}} + \frac{\mathrm{S}i(2x)}{x} \right] \\ &+ \frac{9\delta^{2}}{16} \cos\theta \left[ \frac{5\sin 2x}{8x^{5}} - \frac{5\cos 2x}{4x^{4}} + \frac{\sin 2x}{4x^{2}} + \frac{\cos 2x}{2x^{2}} - \frac{8}{3x^{2}} + \frac{\mathrm{S}i(2x)}{x} \right] \\ &- \frac{3\delta^{2} + 6\delta}{4} \cos\theta \left[ \frac{3\sin 2x}{4x^{3}} + \frac{\cos 2x}{2x^{2}} - \frac{2}{x^{2}} + \frac{\mathrm{S}i(2x)}{x} \right] \\ &+ \frac{9\delta^{2}}{64} \left[ \frac{35\sin 2x}{8x^{5}} - \frac{35\cos 2x}{4x^{4}} - \frac{5\sin 2x}{2x^{2}} - \frac{32}{3x^{2}} + \frac{3\mathrm{S}i(2x)}{x} \right], \end{array}$$

en posant 
$$\delta = (\alpha - \beta)/(\alpha + 2\beta)$$
:  
 $x = 2\pi \frac{L}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$  et  $Si(2x) = \int_0^{2x} \frac{\sin V}{V} dV$ .

Ces formules permettent de calculer pour toutes les valeurs de  $\theta$  les facteurs de dépolarisation  $\rho_u$ ,  $\rho_v$ ,  $\rho_h$  en fonction de la longueur du bâtonnet et de son anisotropie  $\delta$ .

Elles permettent également, comme cela est classique, de calculer en fonction de l'angle d'observation  $\theta$ , la variation de l'intensité de la lumière diffusée et en particulier le rapport  $I_0/I_{\pi-\theta}$  de la lumière diffusée dans les directions  $\theta$  et  $\pi-\theta$  en fonction de  $L/\lambda'$  et de  $\delta$ .

La figure représente, pour différentes valeurs de  $\hat{o}$ , la variation de  $l_{45}/I_{135}$  en fonction de  $L/\lambda'$ .



Pour  $\delta = 0$  on retrouve la courbe classique de Debye, mais pour de fortes anisotropies les courbes théoriques obtenues s'écartent fortement de cette dernière. L'aspect des courbes de la figure montre que la détermination de L par la mesure de la dissymétrie de la lumière diffusée comme elle est pratiquée actuellement en supposant  $\delta = 0$ , peut conduire à des résultats erronés.

- OPTIQUE. Sur la luminescence des matières colorantes en solution solide dans le plexiglass. Note (\*) de Mie Élisabeth Laffitte, présentée par M. Jean Cabannes.
- 1. Les phénomènes de luminescence en milieu rigide. 1° Dans une solution solide (viscosité infinie), la mesure du taux de polarisation donne la polarisa-

<sup>(\*)</sup> Séance du 19 février 1951.

tion fondamentale  $p_0$ , caractéristique de la molécule fluorescente. Cette valeur expérimentale reste en général inférieure à la valeur extrapolée de F. Perrin, l'écart pouvant s'expliquer par l'hypothèse des vibrations de torsion des molécules (1).

- 2° C'est en solution solide que les matières colorantes présentent en général le phénomène de phosphorescence. Le schéma énergétique de Jablonski rend compte des deux bandes de phosphorescence [bandes  $\alpha$  et  $\beta$  de  $\alpha$ . N. Lewis et ses collaborateurs (2)].
- 2. LES MILIEUX RIGIDES TRANSPARENTS. 1° Solvants vitreux à la température ordinaire (acide borique, sucre, gélatine). Mais la dissolution de la matière colorante se fait dans le solvant fondu, à des températures où le colorant risque de s'altérer. De plus, les auteurs signalent (²), (³) une diminution assez rapide de la transparence du milieu, qui se traduit par un effet dépolarisant.
- 2° Adsorption sur feuilles de cellophane (\*). Mais ces cellophanes colorées étant bérifringentes, la polarisation varie avec l'azimut de la vibration excitatrice par rapport aux lignes neutres de la cellophane.
- 3° Mélanges de solvants organiques (³). Qui donnent un « verre » parfaitement clair à 77° K; l'étude à cette température ne présente d'intérêt que pour la bande β de la phosphorescences.

Nous utilisons une solution solide de la matière colorante dans le plexiglass. La technique est une variante de celle qui a déjà été utilisée au laboratoire pour la fabrication d'écrans colorés (6): une solution très étendue de colorant dans la monochlorhydrine du glycol diffuse dans une lame épaisse de plexiglass. En accolant les faces ainsi traitées de deux lames, on obtient une couche homogène luminescente à l'intérieur d'un cube transparent dont les faces sont ensuite polies. Le traitement pourrait se faire à froid : nous n'avons jamais dépassé la température de 50°. L'homogénéité et la transparence de nos échantillons ne semblent pas s'altérer avec le temps.

3. Mesures de la polarisation fondamentale  $p_0$ . — Le montage est classique : excitation par un faisceau de lumière monochromatique polarisée rectilignement; observation à angle droit de la vibration et du faisceau incident à travers un polariscope de Savart; la disparition des franges, observée photographiquement, est obtenue à l'aide d'un compensateur à pile de glaces étalonné suivant la méthode d'Arago. La couche luminescente se présente par la tranche, donc avec le maximum d'éclat. On élimine la lumière diffusée par un système approprié d'écrans complémentaires.

<sup>(1)</sup> A. JABLONSKI, Act. Phys. Pol., 10, 1950, p. 33.

<sup>(2)</sup> G. N. LEWIS, D. LIPKIN, T. MAGEL, J. Am. Chem. Soc., 63, 1941, p. 3005.

<sup>(3)</sup> P. PRINGSHEIM, S. J. WAWILOW, Z. phys., 37, 1926, 705.

<sup>(1)</sup> A. JABLONSKI, Act. Phys. Pol., 3, 1934, p. 421 et 4, 1935, p. 311.

<sup>(\*)</sup> D. S. Mc Clure, J. Chem. Phys., 17, 1949, 905.

<sup>(\*)</sup> R. LOCHET, L. ROUZAUD, Bull. Soc. fr. Phys., 10, 1949, p. 14.

Voici les valeurs de  $p_0$  trouvées pour un certain nombre de substances : fluorescéine : 0,41; jaune d'acridine : 0,46; rhodamine B : 0,43; violet cristallisé : 0,40; violet de méthyle : 0,46; sulfate de quinine : 0,39; esculine : 0,42. Les cinq premiers corps sont excités par les radiations visibles de l'arc au mercure correspondant à leur bande d'absorption, les deux derniers par l'ensemble des radiations  $360^{m\mu}$ .

Nous allons comparer ces nombres aux valeurs de la polarisation fondamentale trouvées dans la littérature, les radiations excitatrices étant les mêmes que dans nos mesures et la concentration suffisamment faible pour que la dépolarisation par concentration soit négligeable.

- '1° Valeurs limites de p<sub>0</sub> extrapolées par la méthode de F. Perrin. (1). Fluorescéine: 0,44; rhodamine B: 0,39; sulfate de quinine: 0,46. La valeur extrapolée de la rhodamine B, inférieure à notre mesure directe (0,43), montre les dangers d'une extrapolation à partir d'un nombre insuffisant de mesures (8). L'hypothèse des pivotements (1) rend compte des écarts de nos mesures directes à la valeur extrapolée pour les deux autres corps.
- 2º Mesures du taux de polarisation dans des solvants rigides ou très visqueux.

   Fluorescéine: dans la gélatine (°): 0,24; dans la glycérine (¹°): 0,27; d'autre part, pour la bande α de la phosphorescence (dont la polarisation doit être théoriquement la même que celle de la fluorescence), G. N. Lewis (²) a trouvé: dans l'acide borique vitrifié: 0,15; dans le sucre: 0,27. Rhodamine B: dans la gélatine (°): 0,12; dans la glycérine (¹°): 0,39. Esculine: dans la gélatine et le sucre (³): 0,38; dans la glycérine (¹°): 0,37. La dispersion de ces nombres, tous inférieurs aux nôtres, confirme la supériorité du plexiglass dans l'échelle des solvants rigides.
- 3º La luminescence du violet cristallisé (¹¹) et du violet de méthyle (³) a été observée le plus souvent aux basses températures. Dans le plexiglass leur luminescence rouge est remarquablement intense dès la température ordinaire. Le taux de polarisation (dont nous ne connaissons pas d'autre mesure) s'obtient sans difficulté. Les valeurs trouvées (0,40 et 0,46) voisines de celles des autres colorants traduisent pour toutes ces molécules la forte anisotropie de l'oscillateur responsable de la luminescence.

<sup>(7)</sup> F. Perrin, Thèses, 1929, p. 91 et M116 Cahen, J. Chim. Phys, 30, 1933, p. 420.

<sup>(8)</sup> Il subsiste aussi une part d'arbitraire dans la détermination, à partir de mesures de viscosité, du volume moléculaire qui intervient dans l'expression du taux de polarisation.

<sup>(9)</sup> S. M. MITRA, Ind. J. Phys., 13, 1939, p. 349.

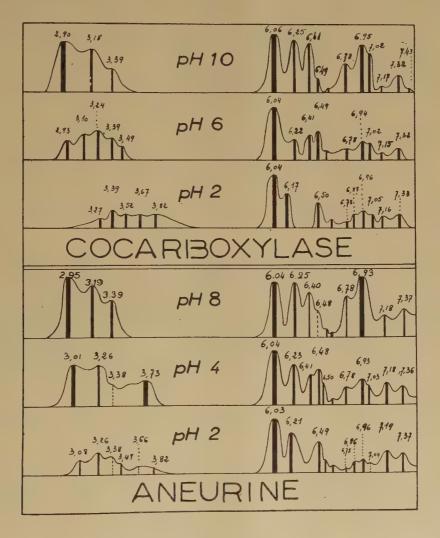
<sup>(10)</sup> S. J. WAWILOW, Z. Phys., 55, 1939, p. 690.

<sup>(11)</sup> G. N. LEWIS, T. MAGEL, D. LIPKIN, J. Am. Chem. Soc., 64, 1942, p. 1774.

SPECTROSCOPIE. — Spectre infrarouge de l'aneurine et de la cocarboxylase.

Note de M. Henri Lenormant et Mue Michèle Hérisson, présentée par M. Pierre Jolibois.

Comme on peut le constater sur le tableau ci-joint, les spectres de la cocarboxylase et de l'aneurine entre 2,7 et 7<sup>u</sup>,5, présentent de remarquables analogies, explicables par la similitude de structure des deux corps.



Les courbes d'absorption de ces substances subissent d'importants changements liés au pH des solutions servant à réaliser les préparations examinées. Celles-ci sont obtenues par évaporation sur lame de fluorine, d'une solution aqueuse du produit, ajustée par HCl ou NaOH au pH voulu.

Les modifications sont plus nettement visibles dans le cas de la cocarboxylase:

- A. Pour des solutions de pH < 2,5, on constate : 1° Dans la région de 3 $\mu$ , une large absorption d'intensité moyenne, avec une série de maxima mal individualisés vers 3,27-3,39-3,50-3,67-3 $\mu$ ,82. L'origine de ces bandes est double : 3,39 et 3 $\mu$ ,50 sont dues aux vibrations  $\nu$  (CH<sub>2</sub>), les autres sont attribuables à  $\nu$  (NH<sub>3</sub>) $^{+}$ . Elles ont les caractères généralement observés dans ce cas : fort déplacement par rapport à  $\nu$  (NH) $^{2}$  non chargé, absorption large à sommets mal définis.
- 2° Vers 6<sup>μ</sup>, une très forte bande à 6<sup>μ</sup>, 04 et deux bandes moyennes à 6<sup>μ</sup>, 17 et 6<sup>μ</sup>, 50. Ces bandes sont en rapport avec le système des liaisons constituant les cycles pyrimidique et thiazolique de la molécule.
- 3° Au delà de  $6^{\mu}$ , 50, une série de petites bandes à 6,63-6,78-6,87-6,96-7,05-7,16 et  $7^{\mu}$ , 35, actuellement ininterprétables.
- B. Entre pH 2,5 et pH 5-6. La région de 6 à 7<sup>\mu</sup>, 5 ne change pratiquement pas par rapport à ce qu'elle est vers pH 2; mais le système existant dans la région de 3<sup>\mu</sup> se modifie, les bandes 3,67 et 3<sup>\mu</sup>,83 disparaissent, tandis qu'un fort maximum se développe vers 3<sup>\mu</sup>.

Ceci correspond à la transformation du groupement  $\mathrm{NH}_3^+$  en groupement  $\mathrm{NH}_2^+$  non chargé. La courbe d'électro-titration montre que ce phénomène se produit en effet vers pH 3.

C. Entre pH 6 et pH 10. — La transformation de la région de  $3^{\mu}$  se complète et la région de 6 à  $7^{\mu}$ , 5 se remanie.

Il apparaît un massif de bandes vers  $6^{\mu}$ , 95 devenant peu à peu très fort et deux bandes à 6,25 et  $6^{\mu}$ , 41 qui, augmentant progressivement, effacent les bandes moyennes 6,17 et  $6^{\mu}$ , 50 préexistantes.

De telles modifications témoignent d'une importante perturbation des doubles liaisons. Il n'est pas possible actuellement de dire s'il s'agit de celles qui se trouvent incluses dans le cycle thiazolique, bien que les modifications spectrales se produisent dans la gamme des pH, correspondant, à la neutralisation de l'ammonium quaternaire contenu dans ce cycle.

Dans le cas de l'aneurine, les seules différences sont qu'il existe d'une manière permanente une bande d'absorption vers 3<sup>µ</sup>, même à pH 2, en relation avec le groupement OH alcoolique absent dans l'ester phosphorique, et que les variations du spectre se produisent un peu plus tôt dans l'échelle croissante des pH.

SPECTROSCOPIE. — Sur deux nouvelles séquences du système 3 II → 3 Σ du radical NH observées dans la décomposition explosive de l'acide azothydrique N<sub>3</sub> H. Note (\*) de M. Guy Pannetier, présentée par M. Paul Pascal.

Dans le rayonnement émis par l'explosion de la vapeur de l'acide, nous avons mis en évidence de nouvelles bandes du radical NH. Cinq semblent constituer les branches Q du début des deux séquences (0,1) et (1,0) du système dont la bande principale forme l'ensemble connu (0,0) à 3360 Å, ainsi que le terme (2,2). Trois autres bandes doivent être les bandes R et P du même radical produit suivant la réaction  $N_3H \rightarrow NH^* + N_2$ .

L'acide azothydrique a été préparé en traitant son sel de sodium sec, vers 50-60° C par l'acide orthophosphorique (d=1,8). Cette méthode inédite présente sur les autres  $(^4)$  l'avantage de donner déjà un acide presque sec. La réaction en est, en outre, facilement régularisée par refroidissement ou par un léger échauffement. La vapeur de l'acide est enfin déshydratée par une colonne d'anhydride phosphorique de plus de  $2^m$  de long.

Un appareillage automatique permet l'introduction de l'acide azothydrique gazeux sous une pression d'environ 50-100<sup>mm</sup> de mercure dans un tube préalablement vidé, sa décomposition sous l'action d'une étincelle électrique et, enfin, l'évacuation des produits de décomposition. La durée du cycle permet 2 à 3000 explosions à l'heure. Le spectre ci-joint peut être obtenu en deux ou trois heures de fonctionnement de l'appareil.



Gleu (²) avait déja fait l'étude spectroscopique de la chimiluminescence provoquée par les mélanges de N<sub>3</sub>H et de N<sub>3</sub>Cl. Mais, l'interprétation du spectre obtenu était délicate du fait de l'usage du mélange; il fut aussi gêné par la vapeur d'eau et n'observa pas des bandes de longueur d'onde inférieure à 3200 Å. Aucune analyse ne fut faite; seule fut possible l'identification des deux bandes à 3360 et 3370 Å avec celle du radical NH (³). Ce fut, seulement en 1933 (³) que les deux bandes retrouvées sur notre photographie à 3240,1 Å

<sup>(\*)</sup> Séance du 19 février 1951.

<sup>(1)</sup> DENNIS et ISHAM, J. Am. Chem. Soc., 29, 1907, p. 216.

<sup>(2)</sup> Z. Physik, 38, 1926, p. 176

<sup>(3)</sup> FOWLER et C. C. L. GREGORY, Phil. Trans. Roy. Soc., A, 218, 1919, p. 251.

<sup>(\*)</sup> R. W. B. Pearce, Proc. Roy. Soc., 143, 1933, p. 112.

et 3253,4 Å furent rattachées à une transition  ${}^4\Pi \rightarrow {}^4\Delta$  du radical NH, différente de celles des bandes du système à 3360 Å.

A la lumière des connaissances actuelles, nous pouvons dire que la partie droite du spectre au-dessus de 4200 Å est constituée par les bandes de l'ammoniac (5) attribuées au radical NH<sub>2</sub>. On y trouve également à 3883 Å, 4216 Å et très faiblement à 3590 Å le radical CN provenant de l'azote actif dù à la décomposition de N<sub>3</sub>H qui attaque la cire servant à fixer les fenêtres de quartz sur notre tube à explosion; à 3063,6 Å apparaissent des traces infinitésimales de vapeur d'eau non éliminées par le déshydratant. Voici, à  $\pm$  0,5 Å, près les longueurs d'onde des autres bandes inconnues :

	v en cm⁻¹			v en cm <sup>−1</sup>
λen Å.	dans le vide.	I.	λ en Å.	dans le vide. I.
3023,0	. 33 070	3	3370,0	. 29 665 9
3051,0	. 32 767	3	3383, 5	. 29 547 7
3054,7	. 32 727	3	3743,2	. 26 708 5
3076, 2	. 32 500	$\dot{2}$	3752,1	. 26 644 . 4
3360,0	. 29.753	10	3803,8	. 26 282 4

A l'exception de la première, troisième et dernière, les sept têtes de bandes intermédiaires paraissent s'inclure dans le schéma vibrationnel provisoire suivant:

	0.		1.		2.
0	29 753	3109	26 644		
	3014		3 02 1		
1	. 32 767	3102	29 665	2 957	26 708
			2 835		2 839
2	*noise	· ,	32 500	2 953	29 547

qui correspond à une branche Q de la transition  $^3\pi \rightarrow ^3\Sigma$  de la molécule diatomique NH-M<sup>ième</sup> sous la faible dispersion utilisée toutes ces bandes présentent les signes d'une structure rotationnelle qui ne laisse aucun doute sur la diatomicité de l'émetteur, lequel ne peut être que NH; les autres longueurs d'onde mesurées correspondaient respectivement à des branches R et P de la  $m^{\text{lème}}$  transition: 3023,0:R(1,0); 3054,7:R(2,1); 3803,8:P(0,1).

On peut donc affirmer qu'une des premières étapes de la décomposition de la molécule  $N_3H$  sous l'action de l'étincelle électrique se fait suivant le schéma :  $N_3H \rightarrow NH^* + N^2$  qui ne serait pas en contradiction avec la structure de la molécule.

Pour interpréter l'apparition du radical NH₂, il faut admettre un double comportement du radical NH : ou bien il se dissocie lui-même en ses constituants, ou bien il se combine à l'hydrogène ainsi libéré suivant : NH\*+H→NH½. De toute façon, la cinétique de décomposition de l'acide apparaît peu simple.

<sup>(5)</sup> W. B. RIMMER, Proc. Roy. Soc., 103, 1923, p. 696.

PHOSPHORESCENCE. — Action extinctrice des radiations de grandes longueurs d'ondes en électrophotoluminescence. I. Résultats expérimentaux. Note (\*) de M<sup>me</sup> Françoise Vigean, présentée par M. Jean Cabannes.

Le phénomène d'illumination fugace, produit par application d'un champ électrique constant sur un sulfure phosphorescent, est très sensible à l'action extinctrice des radiations de grandes longueurs d'ondes.

On étudie quantitativement et pour diverses longueurs d'ondes cette réduction de l'illumination fugace, les radiations de grandes longueurs d'ondes étant appliquées soit avant, soit après l'excitation aux rayons X, la mise du champ de surillumination survenant en dernier.

G. Destriau a montré déjà que le phénomène d'illumination fugace est très sensible à l'action extinctrice des radiations infrarouges et que cette action est fort persistante (1).

Nous avons repris et développé cette étude au point de vue quantitatif en nous attachant particulièrement à cette persistance de l'effet extincteur et en étendant dans le domaine du visible les résultats obtenus dans l'infrarouge.

Nous avons étudié en particulier comment variait l'illumination fugace en fonction du temps qui s'écoule entre l'application des rayons extincteurs et l'irradiation aux rayons X, de la dose de rayonnement extincteur utilisée et de la longueur d'onde de la radiation extinctrice utilisée.

Le montage expérimental réalisé est le même que celui déjà utilisé par G. Destriau et J. Mattler dans leurs travaux sur les sulfures (2). Le sulfure utilisé est un sulfure de zinc au cuivre (Guntz 107).

Variation du temps qui sépare l'irradiation extinctrice et l'excitation aux rayons X. — Nous avons utilisé tout d'abord, comme radiation extinctrice, la lumière jaune d'une lampe à vapeur de sodium. Il suffit d'irradier la substance en lumière jaune pendant un temps très court pour diminuer nettement la somme de lumière S émise à l'illumination fugace.

Nous avons cherché comment variait S quand augmente le temps qui sépare l'irradiation extinctrice et l'excitation aux rayons X. A cet effet nous avons maintenu constants les doses de rayons X et de lumière jaune, l'intensité du champ appliqué et le temps qui sépare la fin de l'excitation X et l'application du champ.

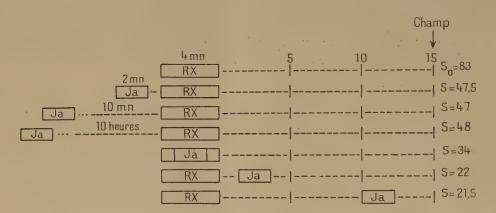
<sup>(\*)</sup> Séance du 19 février 1951.

<sup>(1)</sup> G. DESTRIAU, J. Chim. Phys., 34, 1937, p. 327 et J. Phys. Rad., 4, 1943, p. 32.

<sup>(2)</sup> J. Phys. Rad., 9, 1948, p. 258.

Nous avons alors constaté que l'affaiblissement de l'illumination fugace est constant tant que les deux irradiations (jaune et rayons X) ne se superposent pas et plus forte lorsque les rayons jaunes agissent après les rayons X qu'avant. Lorsque l'irradiation jaune et l'excitation X se superposent, on passe de façon progressive de l'affaiblissement obtenu lorsqu'on applique les rayons jaunes avant les rayons X à celui que l'on obtient lorsqu'on les applique après.

Ces résultats peuvent être traduits par le tableau graphique suivant :



Variation de la dose de lumière extinctrice. — La persistance de l'effet extincteur lorsque les radiations jaunes agissent avant l'excitation X est particulièrement intéressante. Nous avons fait varier la dose de lumière jaune appliquée au sulfure avant les rayons X, le temps entre l'application des radiations jaunes et l'excitation du sulfure restant constant, de même que l'intensité du champ appliqué.

La décroissance de S en fonction de cette dose est sensiblement exponentielle. Le taux d'extinction de l'illumination fugace  $\tau = (S - S_0)/S_0$  est représenté d'une manière assez approchée par

$$\tau = 1 - e^{-kt}$$

t temps d'irradiation en lumière jaune.

Action extinctrice comparée des radiations jaune, rouge et infrarouge proche.

— Nous avons effectué ces comparaisons en les rapportant au même nombre de quanta incidents (à défaut de correction d'absorption valable). Les résultats indiquent que l'effet extincteur croît fortement de l'infrarouge au jaune.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — Cohésion et degré de polymérisation des grosses molécules de polystyrolène d'après leurs chaleurs spécifiques. Note de M. Li-Shu-Hua, présentée par M. Marcel Delépine.

Ainsi que le faisaient prévoir leurs propriétés diélectriques, à partir d'une certaine température, les chaleurs spécifiques de solides vinyliques de poids moléculaires disférents croissent avec la température d'autant plus vite que leur degré de polymérisation est plus bas. Comportement semblable des molécules de polystyrolène.

Dans une Note antérieure (') nous avons montré avec M. Badoche que dans le cas de grosses molécules de chlorure de polyvinyle, non plastifié à l'état solide, la chaleur spécifique, à une température donnée (supérieure à 70°) augmente d'autant plus que le poids moléculaire est plus petit. L'étude des pertes diélectriques, en fonction de la fréquence et de la température, qui met en évidence une relation entre la cohésion moléculaire (forces de Van der Waals et attraction électrique) et le degré de polymérisation faisait prévoir cette conséquence (²).

Cherchant à nous informer du degré de généralité de la propriété qui relie la chaleur spécifique au degré de polymérisation, nous avons pris, cette fois-ci comme exemple, des grosses molécules de polystyrolène.

Nous avons pu disposer de trois échantillons solides de polystyrolène, caractérisés par les poids moléculaires (P. M.) moyens : 55 000, 125 000, 425 000. Nous avons déterminé à 70°, 80°, 95° et 113° les chaleurs spécifiques (C) de chacun de ces trois polymères.

Ces trois échantillons étaient constitués de grains de formes et de grosseur variables.

Le dispositif calorimétrique fut, comme dans le cas du chlorure de polyvinyle, celui de Berthelot. Les conditions expérimentales permettaient d'atteindre une élévation de température de l'ordre de 2°,5 avec le polymère chaussé à 113° et de 1°,2 à 70°, avec une précision de ±0°,001.

Après échauffement à 113°, les polymères ont été remis en expérience à une température plus basse pour vérifier l'absence d'altération. A 115° environ, on enregistrait de légers indices de ramollissement un peu plus accentué pour le polymère de P. M. 55000 qui paraît un peu différent des deux autres.

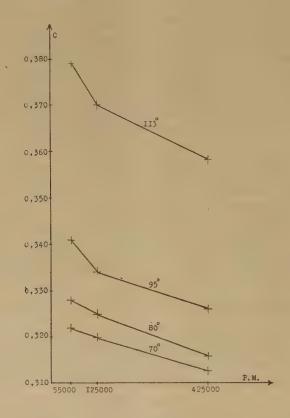
Le tableau ci-après donne pour chaque cas la moyenne de deux à quatre déterminations :

<sup>(1)</sup> M. BADOCHE et LI-SHU-HUA, Comptes rendus, 231, 1950, p. 50-52.

<sup>(2)</sup> P. GIRARD, P. ABADIE et R. CHARBONNIÈRE, Comptes rendus, 229, 1949, p. 1319.

	Chaleurs spécifiques			
P. M.	à 70°.	à 80°.	à 95°.	à 113°.
55 000	0,322	0,328	0,341	0,379
125 000	0,320	0,325	0,334	0,370
425 000	0,313	0,316	0,326	0,358

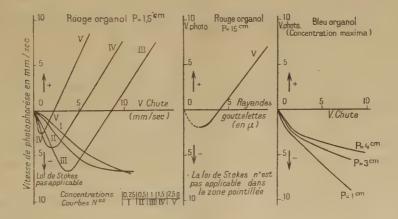
## La figure illustre le tableau.



Dans l'ensemble la relation entre la chaleur spécifique et le degré de polymérisation reste ce que nous avions observé avec M. Badoche pour le chlorure de polyvinyle. A 70°, l'angle de la courbe avec l'abscisse est plus ouvert que dans le cas du solide vinylique. Ce serait probablement pour une température nettement inférieure à 70° que cet angle s'annulerait. Il faut sans doute attribuer à une petite différence de structure le passage à un « état liquide » plus marqué et à une chaleur spécifique un peu trop grande, par comparaison avec les autres P. M., de l'échantillon de P. M. 55 000, quand on dépasse 80°.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — Photophorèse de particules de brouillard coloré. Vitesse en fonction de la concentration des solutions dispersées et de la grosseur des particules. Note (\*) de Mue Monique Maitrot, présentée par M. Maurice de Broglie.

Dispositif expérimental. — J'ai constaté qu'un dispositif très commode pour produire des particules de brouillard dans un vide pouvant atteindre 1<sup>mm</sup> de mercure, sans avoir à redouter aucun courant de convection, consistait à utiliser un injecteur de moteur Diesel, fonctionnant au moyen d'une pompe à main, à des pressions réglables entre 50 et 300kg. L'injecteur envoie un brouillard d'huile dans un tube cylindrique horizontal d'environ 50cm de longueur. A l'autre extrémité de ce tube est soudé un tube vertical sur lequel vient s'adapter la cuve à particules. L'expérience montre qu'il est préférable d'utiliser, pour l'étude de ces brouillards, une cuve métallique, avec petites vitres de quartz collées, plutôt qu'une cuve de verre, dans laquelle les courants de convection sont beaucoup plus importants et génants. D'autre part, de cette manière, la qualité de l'image est bien meilleure. Comme source lumineuse, j'ai utilisé un arc avec des charbons spéciaux, rendant l'arc stable pendant un temps suffisant.



Résultats. — J'ai pu obtenir des brouillards très fins d'huile Diesel pure ou de solutions de matières colorantes dans l'huile Diesel (rouge organol, bleu organol, vert organol) en prenant soin de constituer une réserve suffisante d'huile Diesel de manière à utiliser constamment un solvant de même provenance.

La dimension moyenne de ces brouillards dépend de la pression d'injection

<sup>(\*)</sup> Séance du 12 février 1951.

et diminue assez rapidement quand celle-ci augmente. Néanmoins, on produit presque toujours toute une gamme de dimensions de particules (de 15<sup>4</sup> de rayon, à 1<sup>4</sup>).

1º On constate que les brouillards d'huile Diesel pure n'ont aucune photo-

phorèse, quelle que soit la pression (1).

2º Étude des solutions de rouge organol. — a. La photophorèse n'est appréciable, pour une concentration de 0<sup>5</sup>,2<sup>5</sup> de rouge organol pour 100<sup>cm²</sup> d'huile, que dans un vide de 1 à 2<sup>cm</sup> de mercure. Elle est à ce moment négative, même pour les plus grosses particules.

b. Pour une concentration de 0<sup>8</sup>,5 % environ, la photophorèse est appréciable à une pression de 20<sup>cm</sup> et dans ces conditions on peut appliquer la loi de Stockes. On constate alors que les particules de 10<sup>12</sup> de rayon ont un déplacement

négatif.

c. La photophorèse positive apparaît pour les plus grosses particules à une concentration de 15 environ pour 100°m³. Pour cette concentration, la dimension du rayon critique, pour lequel la photophorèse change de sens, est d'environ 8 à 9<sup>u</sup>.

d. Si la concentration augmente encore, le rayon critique diminue. Il est

d'environ 4<sup>µ</sup> quand la concentration est maximum (environ 2<sup>s</sup>, 7 %).

e. Si enfin, dans le cas d'une forte concentration, le vide étant de quelques centimètres, on interpose un écran Wratten 24 A laissant passer seulement les longueurs d'onde supérieures à 610<sup>µ</sup>, le rayon critique augmente. On peut ainsi modifier le sens de la photophorèse et de positive qu'elle était, la rendre négative (²).

3º Étude des solutions de bleu organol et de vert organol. — Ces deux colorants sont moins solubles que le rouge organol dans l'huile Diesel : on obtient des particules à photophorèse négative, mais jamais de particules positives.

Remarques. — On constate dans l'étude de ces brouillards l'absence complète de mouvements en hélice. Leur apparition serait donc bien liée à la forme non sphérique des particules (3).

On peut noter également un accroissement considérable du mouvement brownien des particules de 1 à 2<sup>µ</sup> de rayon, ceci surtout pour une pression de l'ordre de 20<sup>cm</sup> ou supérieure, et à partir d'une concentration d'environ 1<sup>g</sup> pour 100<sup>cm³</sup>, dans le cas du rouge organol.

En résumé cette méthode d'étude des brouillards colorés est tout à fait générale; elle est susceptible de fournir des résultats quantitatifs. Les particules sont sphériques, bien définies et l'on peut faire varier leur coefficient d'absorp-

(2) F. DEGUILLON, Comptes rendus, 231, 1950, p. 274.

<sup>(1)</sup> P. TAUZIN et L. RAULT, Complex rendus, 222, 1946, p. 1037.

<sup>(3)</sup> J. THIBAUD, M. MAITROT et J. BERTHIBR, Comptes rendus, 231, 1950, p. 691.

tion : on ne pourrait faire cette étude à la pression atmosphérique, la photophorèse de ces particules étant alors beaucoup trop faible.

J'ai ainsi constaté un accroissement du rayon critique quand la concentration diminue; il est à remarquer d'ailleurs, que ce rayon critique est ici toujours bien supérieur à celui que P. Tauzin a trouvé dans le cas de fumées (\*).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — Parcours du triton de la réaction Li<sub>6</sub>(n, α)H<sub>3</sub>(2,7 MeV) dans les minéraux. Note (\*) de M. Paul Janssens, présentée par M. Frédéric Joliot.

Le dosage du Li dans les minéraux par numération des tritons de la réaction  $\operatorname{Li}_{\mathfrak{g}}(n,\alpha)\operatorname{H}_{\mathfrak{g}}(1)$  nécessite la connaissance du parcours du triton dans le minéral étudié.

La formule de Bragg-Kleeman n'étant applicable qu'aux particules α, nous avons recherché une relation donnant les parcours du triton en intégrant la formule de Bethe (²) après avoir pris la perte d'énergie moyenne sur tous les constituants et en choisissant un potentiel moyen d'ionisation de 13, 5 Z eV.

Ce procédé n'aboutit pas à une relation analytique simple du parcours en fonction du Z moyen du milieu mais fait également intervenir la moyenne de Z log Z.

Le détail du calcul et sa généralisation à d'autres particules est en voie de publication (3).

Nous nous contentons de représenter ici les résultats sous la forme du graphique ci-après.

Le parcours du triton de 2,7 MeV dans un milieu de composition donnée s'obtient de la manière suivante : soient  $m_i$  la concentration en gramme pour gramme du  $i^{\text{lėme}}$  élément et d la densité du milieu.

Chaque courbe est définie par le paramètre

$$\tau = \frac{\sum \frac{m_t Z_t \log Z_t}{A_t}}{2\sum \frac{m_t Z_t}{A_t}},$$

auquel nous avons donné 10 valeurs comprises entre 0,75 et 2,00 englobant les minéraux usuels.

<sup>(\*)</sup> P. TAUZIN et L. RAULT, Comptes rendus, 222, 1946, p. 1037.

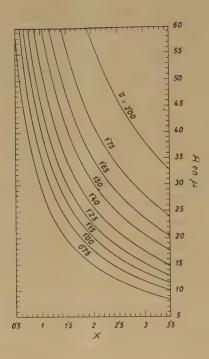
<sup>(\*)</sup> Séance du 12 février 1951.

<sup>(1)</sup> Picciotto et Van Styvendael, Comptes rendus, 232, 1951, p. 855.

<sup>(2)</sup> Rev. Mod. Phys., 1937, vol. C, § 2.

<sup>(3)</sup> Bull. C. Phys. Nucl. Univ. Bruxelles, nº 25.

On commence par déterminer  $X = d\Sigma(m_i Z_i / A_i)$ , on calcule ensuite le  $\tau$  correspondant. Sur la courbe définie par ce  $\tau$ , le parcours est donné en microns par l'ordonnée correspondant à l'abscisse X.



L'approximation sur le parcours ainsi calculé est de l'ordre de 10 %.

A titre de vérification, nous avons calculé le parcours du triton du Li dans l'émulsion photographique Ilford, on a  $\tau=1,65$  et X=1,78, ce qui donne un parcours de  $R=39^{\mu},5$ .

Le parcours mesuré est de 36\mu,8 (4).

On peut s'attendre à une concordance encore meilleure pour les minéraux vu la complexité physico-chimique de l'émulsion et la présence simultanée d'éléments très lègers et très lourds.

Le résultat présenté par Picciotto et Van Styvendael (¹) fournit une seconde vérification.

Le parcours du triton a été calculé pour les principaux minéraux des roches éruptives et pour quelques minéraux lithinifères (tableau I). Une liste plus complète sera publiée.

<sup>(\*)</sup> Mortier et Vermaesen, Bull. C. Phys. Nucl. Univ. Bruxelles, nº 5; Faraggi, Thèses, Paris, 1950.

TABLEAU I.

Parcours du triton de 2,67 MeV dans les minéraux.

Am II	(µ).		(µ).
Amblygonite (F)		Lépidolite	28,5
» (OH)		Muscovite	28
Albite	31,5	Olivine	
Apatite	26	Orthose	
Biotite	31,5	Quartz	
Cassitérite		Spodumène	
Hornblende	27	Zircon	

RADIOACTIVITÉ. — Recrudescence d'anomalies dans la radioactivité de l'air à moyenne altitude. Note (\*) de M. Hubert Garrique, présentée par M. Frédéric Joliot.

Les plus récents vols de prospection (Janvier 1951) à bord de l'avion-laboratoire ont montré une activité à longue période trois fois plus intense que l'activité maxima observée depuis janvier 1950.

Nous avons indiqué dans des précédentes publications, que le Service de l'Aviation légère du Secrétariat à l'Aviation civile et commerciale et la Défense nationale, disposaient d'un avion-laboratoire en état permanent de vol, équipé spécialement pour l'étude de la radioactivité de l'air jusqu'à des altitudes de 5000<sup>m</sup>, en liaison avec les recherches effectuées à l'Observatoire du sommet du Puy de Dôme.

Rappelons que les vols expérimentaux que nous effectuons comportent deux méthodes opératoires distinctes. La première consiste à prélever dans une chambre d'ionisation sous pression, spécialement conçue, un échantillon d'air, dans l'atmosphère libre, au point culminant du plafond du vol. Cet échantillon est ensuite analysé au laboratoire. La seconde consiste à ramasser, au voisinage du plafond du vol et pendant le trajet le plus long possible de l'avion, compte tenu de la période des corps radioactifs à analyser, les particules ionisées ou non, sur les électrodes d'un filtre à haute tension. Ces particules sont ensuite analysées au laboratoire.

La première méthode n'a jamais mis nettement en évidence d'anomalie en dehors des teneurs variables en radon. Cela tient à ce que ces anomalies sont restées en dessous de la limite de sensibilité de ce procédé d'analyse directe (0,1.10<sup>-16</sup> curie de radon, ou son équivalent, par centimètre cube de volume exploré). Ce même mode opératoire est utilisé avec le même appareil, en montagne, pour les mesures comparatives. Ces mesures viennent d'être inter-

<sup>(\*)</sup> Séance du 19 février 1951.

rompues momentanément, à la suite d'une détérioration grave survenue à l'appareil électrométrique, pendant son transport à dos sur la neige glacée. On

y remédie actuellement au laboratoire.

La deuxième méthode a permis d'identifier à nouveau, plusieurs fois, les particules radioactives « A » (1), dont la période apparente, de 20 à 30 heures, est distincte de la période des dépôts du thoron, quelques fois décelés en même temps. Les basses températures rencontrées au cours des vols expérimentaux d'altitude effectués dans le courant du mois de novembre 1950, ont occasionné des pannes diverses graves aux appareils de prospection ainsi qu'à divers organes de l'avion lui-même. Les réparations entreprises sans délai, de jour et de nuit, ont permis de remettre le tout en ordre de vol dans le minimum de temps. On a opéré à nouveau le 17 décembre 1950 (altitude 2500m, traces seules de radon et de thorium). D'autres difficultés sont survenues sur les isolants de la partie électrique. On y a remédié aussitôt. De nouveaux vols expérimentaux ont été effectués, dont les plus marquants se situent les 13 et 14 janvier 1951.

Le 13 janvier 1951, on opère le ramassage sur filtre des particules vers 3000<sup>m</sup> d'altitude, de 14<sup>h</sup>42<sup>m</sup> à 16<sup>h</sup>13<sup>m</sup> T. U. A la suite de ce vol, le 14 janvier, on opère à nouveau, vers 3500m, de 10h04m à 12h50m T. U. L'ensemble des particules ainsi recueillies au cours de ces deux vols d'une durée totale, au plafond, de 4º17m, est aussitôt analysé au laboratoire. L'intensité des particules A à longue période, rapportée à l'échelle adoptée jusqu'ici est de l'ordre de l'équivalent de 0,03.10-48 curie de radon par centimètre cube de volume exploré, valeur nettement supérieure au maximum trouvé au cours des vols expérimentaux effectués depuis janvier 1950

(11-6-1950, équivalent de 0,01.10-18 curie/cm3).

La situation météorologique générale des 13 et 14 janvier 1951 était dominée par un régime perturbé d'Ouest, avec un système dépressionnaire au large de l'Atlantique et sur l'Atlantique Nord. Le vol du 13 janvier a eu lieu en partie en pilotage sans visibilité, dans un système chaotique de nuages de brouillard givrant (température - 7° à - 10°, vers 3000<sup>m</sup> d'altitude), tandis que celui du 14 janvier 1951 a été effectué également en P. S. V., mais dans des voiles ondulés abondants formés exclusivement d'aiguilles de glace (température - 8°, de 3300 à 3600<sup>m</sup> d'altitude). Ces aiguilles de glace sont identifiables sans erreur par leur scintillement. Elles inondent l'habitacle du pilote et l'on peut ainsi apprécier leurs dimensions (particules filiformes d'une fraction de millimètre de longueur). On pourrait expliquer la forte teneur en corps A observée, si l'on admet que celui-ci est plus abondant dans les hautes couches de l'atmosphère, par le fait que ces voiles d'aiguilles de glace étaient de vieux cirrus provenant des grandes altitudes. Malheureusement, les cartes

<sup>(1)</sup> H. GARRIGUE, Comptes rendus, 228, 1949, p. 1583.

météorologiques ne sont pas favorables à cette hypothèse si séduisante. D'après celles-ci, ces voiles proviendraient des régions plus froides du Nord-Ouest, mais à moyenne altitude. On devrait ainsi conclure à une recrudescence de la radioactivité accidentelle dans la moyenne atmosphère, qui tirerait son origine de nouvelles expériences atomiques faites à l'air libre à la surface du globe.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur les perturbations de l'évolution de l'indice de réfraction des verres en fonction de la température. Note de M<sup>mo</sup> ANIUTA WINTER-KLEIN, présentée par M. Jean Cabannes.

L'étude comparative de ces perturbations semble indiquer qu'elles peuvent être attribuées individuellement à l'un ou l'autre des éléments entrant dans la composition du verre.

L'évolution de l'indice de réfraction d'un verre en fonction de la température est représentée par une courbe qui, en première approximation, ne montre pas d'irrégularité jusqu'à la limite inférieure du domaine de transformation. Le coefficient de température de l'indice de réfraction  $dn/d\theta$  varie lentement et uniformément.

Toutefois, cette régularité n'est qu'apparente et des mesures plus précises mettent en évidence l'existence de nombreuses perturbations. Certaines singularités ont déjà été signalées dans l'évolution du coefficient de dilatation (1), de la résistance électrique (2) et dans la diffusion des gaz à travers le verre (3) sans que leur origine fut expliquée.

La présente Note résume les premiers résultats d'une étude systématique, pour plusieurs sortes de verres de  $n = f(\theta)$ , et de la comparaison des positions respectives des perturbations.

Les différents verres étudiés peuvent être classés en trois groupes : a. silice vitreuse; b. verres sans silices; c. verres à base de silice.

La méthode employée, dite « du prisme unique » (\*), permet de mesurer l'indice de réfraction d'un échantillon au cours même de la chauffe. Pour chaque courbe, les mesures ont été répétées une dizaine de fois, précaution qui a été prise à cause de la précision nécessaire pour déceler des variations portant sur la sixième décimale.

<sup>(1)</sup> E. Seddon et W. E. S. Turner, *Journ. Soc. Glass Techn.*, 17, 1933, p. 324-347; E. Seddon, W. E. S. Turner et F. Winks, *Journ. Soc. Glass Techn.*, 18, 1934, p. 5-12; Ed. Godding et W. E. S. Turner, *Journ. Soc. Glass Techn.*, 18, 1934, p. 32-66.

<sup>(2)</sup> A. Kleum et E. Berger, Glastech. Ber., 5, 1927-1928, p. 405.

<sup>(3)</sup> N. W. Taylor et W. L. Rast, Journ. Chem. Phys., 6, 1938, p. 612-619; P. L. Smith et N. W. Taylor, Journ. Amer. Ceram. Soc., 23, 1940, p. 139-146.

<sup>(4)</sup> A. WINTER, Verres et Réfractaires, 2º année, nº 4, p. 214.

La figure 1 (\*) représente les résultats de ces mesures pour les verres suivants :  $SiO_2$ ; 70%  $Na_2O$ , 30%  $B_2O_3$ ; 75%  $SiO_2$ , 8%  $Na_2O$ , 12%  $K_2O$  et 5% CaO.

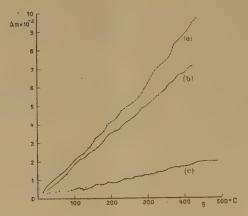
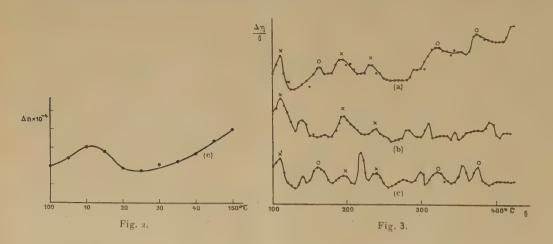


Fig. 1. — Gourbe (a), silice vitreuse Si O<sub>2</sub>; courbe (b), verre sans silice 70 % Na<sub>2</sub>O 30 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; courbe (c), crown ordinaire 75 % Si O<sub>2</sub>, 8 % Na<sub>2</sub>O, 12 % K<sub>2</sub>O. 5 % Ca O.

Pour ramener les trois courbes à la même origine, on a pris pour ordonnée  $\Delta n = n_0 - n_0$  ( $n_0$ , indice à la température  $\theta$ ;  $n_0$ , indice à la température ambiante).

Les valeurs de n ont été mesurées tous les 5°C. L'échelle de la figure 1 ne



permet pas de distinguer les points individuels, la figure 2 donne une portion relative au crown ordinaire avec les échelles 10 fois plus grandes.

Pour faire ressortir davantage les régions singulières, on a tracé, sur la

<sup>(5)</sup> Il est à souligner que chacune de ces courbes a été obtenue dans un laboratoire différent, à une époque différente : la courbe a a été obtenue à Saint-Cyr-sur-Mer (Var), 1940-1941, la courbe b au Ganada, 1943 et la courbe c à Paris, 1948-1949.

figure 3,  $\Delta n/\theta$  en fonction de  $\theta$  (ce qui supprime la pente moyenne des courbes).

L'étude de ces courbes conduit aux résultats suivants :

- a. Plus la composition d'un verre est complexe, plus nombreuses sont les perturbations dans l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la température.
- b. Toutes les perturbations observées dans l'évolution de la silice vitreuse se retrouvent dans celle d'un verre quelconque à base de silice. En plus de ces singularités communes, on constate pour chaque verre particulier à base de silice l'existence de perturbations spécifiques qui dépendent de sa composition.
- c. Certaines perturbations observées dans la silice vitreuse (donc dans le verre à base de silice) se retrouvent dans le verre sans silice; d'autres ne se retrouvent pas.

Pour le moment, il est difficile d'expliquer l'origine de ces perturbations; il semble néanmoins légitime d'affirmer qu'elles sont régies individuellement par chaque élément entrant dans la composition du verre; les perturbations communes aux courbes a, b, c (marquées X sur la figure) sont dues à l'oxygène; celles communes à a et c (marquées O sur la figure) seulement au silicium.

Il est difficile de comparer les irrégularités dues à Na, qui seraient communes aux courbes b et c seulement, à cause de la faible teneur en Na<sub>2</sub>O du verre C.

CHIMIE PHYSIQUE. — Constante diélectrique et angle de perte du verre.

Note de M. Francis Naudin, présentée par M. Jean Cabannes.

Des mesures précises ont fait ressortir l'influence du traitement thermique des échantillons.

L'étude des modifications apportées par le traitement thermique aux propriétés diélectriques des verres exige l'intervention de mesures particulièrement précises; nous avons pu les effectuer au Laboratoire National de Radio-électricité.

La valeur de la constante diélectrique et celle de l'angle de perte se déduisent d'une mesure de capacité au pont haute fréquence, type « pont de Sauty ». La gamme des fréquences employées s'étale de 100 à 500 kc. Le verre est placé entre deux plateaux circulaires en laiton poli, de façon qu'il y ait adhérence du métal sur le verre. L'échantillon à mesurer est taillé en forme de disque à faces planes et parallèles de  $60^{mm}$  de diamètre et de  $4^{mm}$  d'épaisseur. La capacité mesurée s'exprime en fonction de  $\varepsilon$  constante diélectrique,  $\Phi$  diamètre, e épaisseur du disque par  $\gamma = \varepsilon \pi \Phi^2/4.4\pi e$ , d'où on tire  $\varepsilon$  et l'erreur relative

commise sur e se calcule par

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\Delta\gamma}{\gamma} + \frac{\Delta e}{e} + 2\,\frac{\Delta\Phi}{\Phi} \cdot$$

Les variations d'épaisseur du disque de verre sont inférieures à  $2^{\mu}$  soit  $\Delta e/e = 0,05$  %. La constance du diamètre du disque se vérifie, au comparateur optique, à mieux de  $0^{mm}$ , 05 près, soit  $\Delta \Phi/\Phi = 0$ , 1 %. Les mesures de la capacité  $\gamma$ , répétées sur un intervalle de six mois, se reproduisent à 0,5 % près; de sorte que la valeur de la constante diélectrique est calculée à 0,8 % près. Cette précision ne porte pas sur la valeur absolue de la constante diélectrique, mais sur les valeurs relatives obtenues avec divers échantillons à condition de respecter les précautions suivantes : asséchement de l'air ambiant par de l'anhydride phosphorique; garder les appareils à la même place et s'assurer des fils de connexion aussi courts que possible.

Plusieurs conclusions se dégagent de ces expériences. L'influence du recuit thermique et de l'homogénéité se fait sentir, pour les trois verres étudiés, de la même façon.

		nv.	€100 kg•	tg δ <sub>100 kc</sub> .
Crown	brut, peu homogène le même échantillon porté à 650°C pendant 3 heures et trempé	1,48925	5,145	36,5.10-4
	pendant 3 heures et trempé	1,48943	5, o35	32,0
Crown	brut, homogènele même échantillon recuit	1,48913	5,032	36,5
	le même échantillon recuit	1,49056	5,033	26,4
B. S. C.	brut le même échantillon traité à 500°C pendant 120 heures et trempé	1,48675	5,053	53,5
	pendant 120 heures et trempé	1,48473	4,930	42,4
F. E. D. {	brut, bien homogène le même échantillon trempé	1,79531	11,41	12,0
	le même échantillon trempé	1,79330	11,40	18,5
Silice vitre	use, homogène	1,46020	3,787	4,0

La constante diélectrique décroît très légèrement lorsque la fréquence augmente dans la gamme 100 à 500 kc.

La loi théorique  $\varepsilon = kn^2$  qui relie la constante diélectrique  $\varepsilon$  à l'indice de réfraction n pour la radiation  $\lambda$  5461 paraît valable si l'on se contente d'une précision ne dépassant pas 3 %.

L'angle de perte varie peu entre 100 et 500 ke pour tous les verres étudiés, et sa valeur n'est pas fonction de l'indice de réfraction, ni par conséquent de la constante diélectrique.

Il semble donc qu'un traitement thermique, tendant soit à augmenter l'indice de réfraction, soit à améliorer l'homogénéité du verre fasse diminuer à la fois la valeur de la constante diélectrique et celle de l'angle de perte.

CHIMIE PHYSIQUE. — Vibration de valence v (NH) du pyrrole, de l'indole et du carbazole. Étude comparative par spectrographie infrarouge. Note de M<sup>110</sup> Marie-Louise Josien et M. Nelson Fuson, présentée par M. Paul Pascal.

Une étude théorique récente (¹) a montré que la charge résiduelle sur l'atome d'azote augmente dans la série du pyrrole avec la taille de la molécule; mais cette conclusion semble en contradiction avec les variations de l'énergie de résonance entre la forme neutre et la forme ionique de ces molécules (²). C'est pourquoi il nous a paru intéressant de déterminer avec précision la fréquence de la bande d'absorption infrarouge correspondant à la vibration de valence NH, cette fréquence pouvant sans doute être considérée, en première approximation, comme directement influencée par la force de liaison correspondante (³).

Nos mesures ont été faites sur des solutions dans le tétrachlorure de carbone à l'aide d'un spectromètre qui a été décrit ailleurs (4), armé d'un prisme de fluorure de lithium. Les détails de cette étude seront publiés ultérieurement mais nous voulons dès maintenant énumérer quelques résultats.

1. Avec les trois substances, une dilution suffisante et une cellule d'épaisseur convenable permettent d'obtenir une bande d'absorption très intense, sans aucune bande satellite imputable à l'action de liaisons intermoléculaires.

1º Pour le carbazol, notre étude de la vibration fondamentale de valence v(NH) confirme donc le résultat publié par Wulf (5) sur le second harmonique: pour des solutions diluées, la bande est simple.

2º Pour l'indol, nos résultats sont en désaccord avec les observations de Wulf qui a trouvé une bande complexe pour le second harmonique (³): la dilution fait disparaître tout point d'inflexion. Ils contredisent aussi ceux de Gordy (°): une bande satellite très nette apparaît pour une concentration suffisante.

3° Pour le pyrrol, nos observations diffèrent encore de celles de Wulf et ne permettent pas de retenir l'hypothèse de deux sortes de molécules de pyrrole ainsi que Pauling (7) avait cru pouvoir le faire, à la suite des travaux publiés

<sup>(1)</sup> H. C. Longuet-Higgins et C. A. Coulson, Trans. Faraday Society, 43, 1947, p. 87.

<sup>(2)</sup> G. Berthier et B. Pullmann, Comptes rendus, 226, 1948, p. 1725.

<sup>(3)</sup> R. E. RICHARDS, Trans. Faraday Society, 44, 1948, p. 40.

<sup>(\*)</sup> M. L. Josien, N. Fuson et A. Cary, Journal of the American Chemical Society, 73, 1951 (in press).

<sup>(5)</sup> O. R. Wulf et U. Liddel, Journal of the American Chemical Society, 57, 1935, p. 1464.

<sup>(6)</sup> Journal of the American Chemical Society, 62, 1940, p. 497.

<sup>(7)</sup> Journal of the American Chemical Society, 58, 1936, p. 94.

par Wulf (5) sur le second harmonique, et que Freymann (8) avait pensé pouvoir confirmer d'après son étude du troisième harmonique. Par contre, notre conclusion rejoint celle de Lecomte (9) rejetant, pour d'autres raisons, l'hypothèses de molécules de deux espèces.

II. Pour la série pyrrole, indole, carbazole, les positions respectives des maxima en solutions très diluées sont 3502, 3493 et 3485 cm<sup>-1</sup>. La valeur trouvée pour le pyrrol est en accord avec celle publiée par Buswell (10), sans aucun commentaire d'ailleurs sur la forme de la bande. En dehors de cette référence, nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'indications correspondant à une dispersion permettant d'étudier des déplacements de bandes de l'ordre de ceux que nous avons observés.

III. Pour les molécules étudiées la fréquence apparaît comme une fonction décroissante de la charge résiduelle sur l'atome d'azote. Si l'on porte, en abscisses, les valeurs de cette charge calculées par Longuet-Higgins et Coulson, 1,692e, 1,842e et 1,782e, et, en ordonnées, les fréquences correspondantes, les trois points représentatifs sont très sensiblement en ligne droite. Si l'on considère la position de la bande  $\gamma(NH)$  comme indicatrice de la force acide de ces composés, nos mesures semblent donc difficiles à concilier avec les résultats électrostatiques; elles sont par contre, en accord qualitatif avec les considérations de variation de l'énergie de résonance.

ÉLECTROCHIMIE. — Influence de la fréquence de la tension appliquée à une électrode à goutte de mercure. Étude à l'oscillographe cathodique. Note de M<sup>me</sup> Martine Fournier et M<sup>ile</sup> Marguerite Quintin, présentée par M. Louis Hackspill.

Le potentiel des paliers des oscillogrammes potentiel-temps ne varie pas en fonction de la fréquence de la tension appliquée, mais leur largeur, inversement proportionnelle à la racine carrée de la fréquence, diminue jusqu'à s'annuler pour une fréquence limite qui dépend de la nature de l'ion et de la solution de base.

Des résultats intéressants ont été obtenus, à l'aide de la méthode polarographique, en augmentant la vitesse de variation de la tension appliquée entre la cathode à goutte de mercure et l'anode impolarisable; cette variation de la tension est réalisée en superposant à une tension continue constante, une tension alternative de fréquence donnée. L'oscillographe cathodique permet alors d'étudier soit la variation du potentiel de la goutte en fonction du

<sup>(8)</sup> Annales de Chimie, (11), 11, 1939. p. 11.

<sup>(°)</sup> Bulletin Société chimique de France, [5], 13, 1946, p. 415.

<sup>(10)</sup> Journal of the American Chemical Society, 61, 1939, p. 3254.

temps (1), soit la variation de l'intensité qui traverse l'électrolyte en fonction de ce même potentiel (2).

Heyrovsky a montré que les oscillogrammes potentiel-temps présentent deux paliers: l'un sur la branche dite cathodique, correspondant à la décharge de l'ion considéré, l'autre sur la branche dite anodique, traduisant le passage de l'atome métallique à l'état d'ion. Les potentiels de ces deux paliers sont égaux dans le cas des ions monovalents. Leur écart, dans le cas de certains ions divalents, peut s'expliquer par une réaction anodique et une réaction cathodique différentes, ne mettant en jeu qu'un électron chacune et suivies d'une réaction de dismutation. En outre, Heyrovsky a signalé que la largeur des paliers diminue lorsque la fréquence du courant alternatif croît et qu'ils finissent même par disparaître pour des fréquences élevées.

Il nous a paru intéressant de reprendre l'étude de ce phénomène sur divers ions et pour différentes solutions de base en faisant varier systématiquement la fréquence.

Le courant alternatif est produit par un émetteur qui donne onze fréquences déterminées comprises entre 10 et 1000 cycles/sec. Le débit du mercure est constant (une goutte par deux secondes). Les mesures sur les oscillogrammes sont faites toujours au même stade de la formation de la goutte (juste avant sa chute).

Dans ces conditions, on observe les faits suivants (fig. 1):

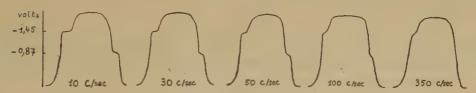


Fig. 1. - Oscillogrammes du zinc à différentes fréquences.

1° Aux erreurs d'expériences près, le potentiel d'un palier ne varie pas en fonction de la fréquence. Il est égal, dans le cas d'un oscillogramme symétrique, au potentiel de demi-vague du même ion d'un polarogramme en courant continu. Dans le cas d'un oscillogramme dissymétrique, le potentiel anodique et le potentiel cathodique encadrent le potentiel de demi-vague.

2° La largeur d'un palier varie avec la fréquence. La figure 2 montre que cette largeur est, à la précision des mesures près, inversement proportionnelle à la racine carrée de la fréquence.

3° Pour une solution de base donnée, la fréquence limite à laquelle un palier

<sup>(1)</sup> J. Heyrovsky, Chem. Listy, 35, 1941, p. 155; Ost. Chem. Z., 48, 1947, p. 24; J. Heyrovsky et J. Forejt, Z. Phys. Chem., 193, 1943, p. 77.

<sup>(2)</sup> L. A. MATHESON et N. NICHOLS, Trans. Electr. Soc., 73, 1938, p. 193.

disparaît est, en général, plus élevée pour un oscillogramme symétrique que pour un oscillogramme dissymétrique; et, dans ce dernier cas, plus élevée pour le palier cathodique que pour le palier anodique.

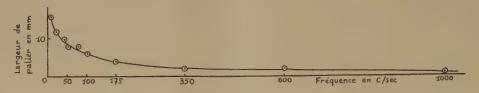


Fig. 2. - Largeur du palier cathodique du cadmium.

L'ensemble des faits observés conduit à admettre que la largeur d'un palier est proportionnelle à la quantité d'électricité mise en œuvre durant la variation du courant de diffusion de la valeur zéro à sa valeur limite; donc, en définitive, à la concentration de l'ion, à la racine carrée de sa valence et de son coefficient de diffusion. Cette façon de voir est confirmée par les fréquences limites de disparition des paliers.

En outre, la méthode permet de déceler des réactions intermédiaires ou fugitives que la polarographie ne peut mettre en évidence et, puisque le potentiel d'un palier d'un oscillogramme potentiel-temps ne dépend que de la réaction qui se passe à l'électrode, elle conduit au calcul de l'énergie libre de ces réactions secondaires.

CHIMIE ANALYTIQUE. — Contribution à l'étude du dosage de la pyridine par la méthode de Kjeldahl en présence d'oxychlorure de sélénium. Note (\*) de M. Pierre Dupuy, présentée par M. Paul Pascal.

La méthode de Kjeldahl, sous sa forme habituelle, donne dans le cas de la pyridine des résultats trop faibles, et divers catalyseurs ont été proposés pour faciliter l'ouverture de cet hétérocycle azoté. Nous retiendrons particulièrement trois méthodes:

- 1º La méthode proposée par Davies, qui utilise l'oxyde jaune de mercure comme catalyseur; l'opération dure trois heures et il est nécessaire d'éliminer ensuite les sels de mercure en les précipitant par le thiosulfate de sodium;
- 2º Une méthode dérivée de celle de Fleury, mise au point par Ploquin qui utilise pour o<sup>c</sup>, 2 de base pyridique, le mélange suivant : sulfate disodique, 7<sup>c</sup>; acide sulfurique, 10<sup>cm²</sup>; acide orthophosphorique, 30<sup>cm²</sup>; persulfate de sodium, 3<sup>c</sup>, avec possibilité d'ajouter une trace de sulfate d'argent comme catalyseur pour les bases pyridiques les plus résistantes. Le chauffage dure

<sup>(\*)</sup> Séance du 19 février 1951.

six heures, et le liquide attaque profondément le verre Pyrex du matras qui est rapidement mis hors d'usage;

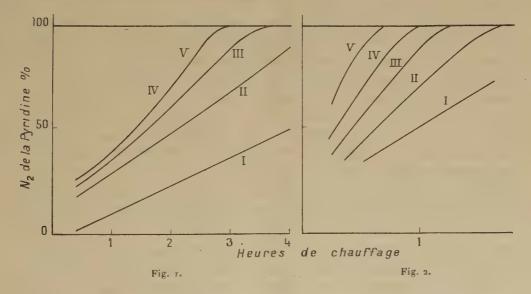
3° Une méthode en présence d'oxychlorure de sélénium déjà préconisée par divers chimistes, mais ayant fait l'objet de nombreuses critiques. Le sélénium et son oxyde ne nous ayant pas donné satisfaction, nous avons étudié systématiquement l'oxychlorure de ce métalloïde. Ce composé a été préparé suivant la méthode de Lenher (¹).

Opérant sur o<sup>s</sup>, 15 de pyridine pure, nous avons étudié systématiquement l'influence de la masse d'oxychlorure de sélénium, puis celle de la masse de sulfate de potassium.

Oxychlorure de sélénium. — Le mélange utilisé était le suivant : acide sulfurique :  $25^{\text{cm}^3}$ ; sulfate de potassium :  $15^{\text{g}}$ ; oxychlorure de sélénium : m grammes.

Les courbes I, II, III, IV et V de la figure 1 correspondent aux valeurs de m: 0,1; 0,2; 0.3; 0.4 et  $0^s,5$ .

On voit qu'on ne gagne plus rien à partir de 0<sup>8</sup>,4 d'oxychlorure de sélénium. Pour des quantités de l'ordre de 2<sup>8</sup> et plus, il y a même une perte d'azote (<sup>2</sup>).



Remarquons que cet optimum est lié au mécanisme de cette catalyse qui comporte sans doute la formation transitoire d'un dérivé organique du sélénium.

Sulfate de potassium. — Nous avons étudié le mélange : acide sulfurique :  $25^{\text{cm}^3}$ ; sulfate de potassium : m grammes; oxychlorure de sélénium :  $0^{\text{s}}$ , 5.

<sup>(1)</sup> J. Amer. Chem. Soc., 44, 1922, p. 1664.

<sup>(2)</sup> P. Dupuy, Diplome études supérieures, Poitiers, 1950.

Les courbes I, II, III, IV et V de la figure 2 correspondent aux valeurs suivantes de m: 20; 25; 30; 35 et  $40^{5}$ . On voit qu'en utilisant ainsi (pour  $0^{5}, 15$  de pyridine)  $0^{5}, 5$  de Se OCl<sub>2</sub> et  $40^{5}$  de SO<sub>4</sub> K<sub>2</sub>, la totalité de l'azote pyridique est obtenue sûrement au bout d'une heure de chauffage. Et d'autre part, les composés de sélénium ne gênent pas le dosage ultérieur de l'ammoniac formé.

CHIMIE MINÉRALE. — Action du potassium sur le graphite. Note (\*) de M. Albert Hérold, présentée par M. Louis Hackspill.

Fredenhagen (¹) a montré en 1926 que le potassium, le rubidium et le cœsium fondus réagissent vivement avec le graphite. Les produits de la réaction, traités par l'eau, dégagent de l'hydrogène pur. Il s'agit donc d'une réaction différente de celle obtenue par Hackspill et Schwartz (²) en décarburant des aciers par les métaux alcalins : dans ce dernier cas, en effet, les produits de la réaction dégageaient un peu d'acétylène en décomposant l'eau. Fredenhagen ne réussit pas à donner à ses composés une formule exacte, bien qu'il ait repris leur étude en 1929 (³).

En 1932, Schleede et Wellmann (\*) ont prouvé par une étude aux rayons X que les atomes des métaux alcalins se glissent entre les couches des cristaux de graphite, qui s'écartent fortement. Lorsque les intervalles entre les couches sont saturés, les atomes de métal sont régulièrement disposés, et l'on a un composé défini de formule  $C_8M$ . Chauffé sous vide il perd du métal, et lorsqu'on insiste on retrouve le graphite inaltéré. Entre le composé  $C_8M$ , brun mordoré, et le graphite, il existe un composé bleu acier dont la formule serait  $C_{16}M$ , un sur deux seulement des intervalles séparant les couches de graphite étant saturé de métal.

J'ai étudié de façon systématique l'influence de la température sur les composés du potassium et du graphite. La technique employée est simple dans son principe.

On introduit du potassium par distillation sous vide dans un tube de pyrex de quelques millimètres de diamètre, portant deux boules à ses extrémités, et l'on scelle. L'une des boules est alors portée dans un four maintenu par un régulateur à la température constante  $t_1$ , soit ici 250°. L'autre boule, qui contient une masse pesée de graphite, est placée dans un deuxième four, accolé au premier, et maintenu à la température  $t_2$ , supérieure à  $t_4$ . Le potassium distille

<sup>(\*)</sup> Séance du 19 février 1951.

<sup>(1)</sup> A. FREDENHAGEN et G. CADENBACH, Z. anorg. Chem., 158, 1926, p. 249.

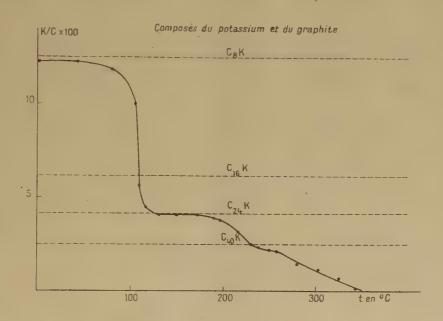
<sup>(2)</sup> Ann. Chim., [10], 13, 1930, p. 5.

<sup>(3)</sup> FREDENHAGEN et Suck, Z. anorg. Chem., 178, 1929, p. 353.

<sup>(\*)</sup> Z. Phys. Chem., B, 18, 1932, p. 1.

dans la boule la moins chaude et sa tension de vapeur est alors fixe. Lorsque l'équilibre est établi, on refroidit brutalement le tube dans l'huile, et l'on analyse le composé formé entre le graphite et le potassium.

La courbe ci-dessous donne, en fonction de l'écart  $t=t_2-t_1$ , pour  $t_1=250^{\circ}$  C, la valeur du rapport K/C exprimé en atomes-grammes. Nous avons vérifié que ce rapport ne dépend pas du sens dans lequel l'équilibre s'établit.



La courbe possède deux longs paliers correspondant sensiblement aux composées  $C_8$  K et  $C_{24}$  K, et un palier moins net correspondant à  $C_{40}$  K. Le brusque changement de composition au voisinage de 107° se traduit par un changement de couleur : le composé passe de brun rouge au bleu foncé.

La courbe ci-dessus est relative à du graphite industriel Acheson contenant 0,2% de cendres. J'ai obtenu des résultats très voisins avec du graphite très pur fourni par le Commissariat à l'Énergie atomique (0,04% de cendres) et du graphite naturel de Ceylan traité par la potasse fondue et l'acide chorhydrique jusqu'à ne contenir que 0,5% de cendres.

Les nombres 24 et 40 sont les premiers multiples impairs de 8. Les formules  $C_{24}$ K et  $C_{40}$ K pourraient donc s'expliquer en admettant que dans le premier composé, un intervalle sur trois entre les couches du graphite est saturé de potassium, et dans le second, un intervalle sur cinq.

Nous nous proposons de vérifier ces conclusions par une étude aux rayons X.

CHIMIE MINÉRALE. — Solubilité de l'hydroxyde de nickel dans l'ammoniaque et mise en évidence de complexes bases ammoniaque-nickel. Note de M. Robert Paris, présentée par M. Louis Hackspill.

Préparation d'un hydroxyde de nickel pur et détermination de ses solubilités dans l'ammoniaque de 0,6 N à 10 N. Interprétation des résultats avec mise en évidence d'une base ammoniaque-nickel diammoniée pour les concentrations inférieures à 3 N en NH<sub>3</sub>.

L'hydroxyde de nickel a été préparé pur de la façon suivante : j'ai précipité l'hydroxyde par la soude d'une solution diluée de chlorure, et après des lavages abondants par décantation, j'ai séché entre 100 et 110° pendant 48 heures, puis broyé en une poudre se lavant beaucoup plus facilement que le précipité gélatineux initial; après de nouveaux lavages, redissolution dans l'ammoniaque concentrée et reprécipitation par ébullition, j'ai séché et broyé finement l'hydroxyde obtenu, qui ne présente plus traces décelables de chlorure.

Pour les déterminations des solubilités j'ai fait barboter jusqu'à saturation de l'ammoniac pur dans de l'eau bidistillée à l'abri de la carbonatation et contenant en suspension de l'hydroxyde de nickel; j'ai agité pendant 48 heures et décanté pendant huit jours. La solution ainsi saturée en ammoniac et en hydroxyde a été plus ou moins diluée et décantée de façon à fournir les solubilités de l'hydroxyde pour différentes concentrations en ammoniac.

J'ai ainsi obtenu les résultats suivants à 16°C:

Comparés aux chiffres fournis par Bonsdorff ('), les miens sont plus forts, mais en bon accord avec ceux de Stark (2).

J'ai alors tenté d'en déduire, à partir de la loi d'action des masses, la formule d'un complexe responsable de la solubilité aux petites concentrations, et ai constaté que jusqu'à la normalité 3 en NH<sub>3</sub> mes chiffres concordaient avec l'hypothèse du complexe diammonié: Ni(OH)<sub>2</sub>.2NH<sub>3</sub>; en effet la formule

$$K = \frac{(Ni)}{[(NH_3) - 2(Ni)]^2},$$

établie en supposant une concentration négligeable, mais constante de  ${\rm Ni(OH)_2}$  libre au sein de mes solutions, fournit :

pour N.NH<sub>3</sub>...... 0,62 1,13 1,85 2,53 3,06 
$$K = \dots$$
 0,011 0,007 0,011 0,010 0,02

<sup>(1)</sup> Beitrage zur Kenntniss von Komplexen des Ammoniakhydroxyden, Helsingfors, 1904, p. 88.

<sup>(2)</sup> Ber., 36, 1903, p. 3840.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus à partir de mesures de tensions de vapeur par M<sup>110</sup> de Wijs (<sup>3</sup>). Pour les concentrations supérieures, l'intervention des activités ioniques ne nous a pas permis jusqu'ici d'interpréter nos résultats avec profit.

Des essais ultérieurs ayant pour but l'isolement de tels complexes à l'état solide m'ont amené à penser que pour des solutions très riches en ammoniac (au delà de 13N) la solubilité en nickel, après avoir atteint un maximum, décroissait ensuite en fonction de l'enrichissement en ammoniac.

CHIMIE THÉORIQUE. — Acidité et basicité de molécules dans l'état fondamentai et dans un état excité. Note (\*) de M. Camille Sandorfy, présentée par M. Louis de Broglie.

Un acide, comme le phénol, a une tendance d'autant plus grande à perdre un proton que la charge positive de l'oxygène est élevée et que la concentration des protons dans la solution est faible.

Par contre, une base, comme l'aniline attirera un proton et libérera un ion hydroxyle d'autant plus facilement que la charge négative de l'azote est grande (ou sa charge positive faible) et que la concentration des protons du milieu est élevée (1).

Th. Förster (²) a attiré l'attention sur le fait que si l'acide ou la base absorbe un photon et passe à un état excité, la répartition des charges s'y trouve profondément changée et par conséquent l'acidité ou la basicité également.

Afin de démontrer ce phénomène, il a étudié les spectres d'absorption et de fluorescence de certains acides et bases organiques en variant le pH du milieu de o à 14. Les spectres d'absorption dépendent de l'état de dissociation du niveau fondamental, les spectres de fluorescence de celui du niveau excité.

Nous allons suivre ses expériences par des calculs théoriques. Nous évaluons les charges dues aux électrons  $\pi$  partout par la méthode usuelle des orbitales moléculaires (³), et nous tenons compte des charges dues à la polarisation des électrons  $\sigma$  à l'aide de la méthode de l'effet de charge de P. et R. Daudel (4), (5).

Nous considérons l'aniline et le phénol comme des modèles pour l'étude des corps plus volumineux sur lesquels les dits phénomènes ont été observés.

<sup>(3)</sup> Rec. Trav. Chim., 44, 1925, p. 667.

<sup>(\*)</sup> Séance du 12 février 1951.

<sup>(1)</sup> Voir par exemple: G. W. WHELAND, The theory of Resonance, New-York, 1944.

<sup>(2)</sup> Z. Elektrochem., 54, 1950, p. 42 et 531.

<sup>(3)</sup> Voir C. A. Coulson et H. C, Longuer Hidgins, Proc. Roy. Soc., A. 191, 1947, p. 39.

<sup>(1)</sup> J. Phys., 7, 1946, p. 12.

<sup>(5)</sup> A. LAFORGUE, J. Chim. Phys., 46, 1949, p. 568.

Chez l'aniline, l'azote porte une charge égale à -0.13 électron sur le niveau fondamental. (L'intégrale coulombienne  $\alpha_N = 0.61$ .) On comprend par conséquent que même en solution peu acide il pourra attirer un proton (fig. 1 a).

Ainsi, la conjugaison entre le noyau benzénique et l'azote se trouve supprimée (°) et à la place du spectre d'absorption de l'aniline (première bande

à 2860 Å), on ne trouvera que le spectre du benzène (2550 Å).

Plus grand sera le nombre des molécules d'aniline qui se sont emparé d'un troisième proton plus l'intensité de la bande « benzénique » augmentera aux dépens de la bande « anilinique » et ce nombre dépendra du pH. La bande « anilinique » disparaîtra totalement si le pH est assez grand (acide).

Il s'agit ici de l'augmentation de l'intensité d'une bande et de la diminution de celle d'une autre et non pas du déplacement d'une bande vers les ondes

courtes ou longues.

Nous avons pris la moyenne des charges qui apparaissent sur les deux premiers niveaux excités très voisins l'un de l'autre et nous avons trouvé : +0,25 sur l'azote (fig. 1 b).

C'est un changement considérable. Par le simple fait de l'absorption d'un photon l'aniline devient donc beaucoup moins basique. Ayant une charge positive elle aura tendance à repousser les protons. Par conséquent, la disparition de la bande « anilinique » en fluorescence se produira à un pH beaucoup plus acide qu'en absorption.

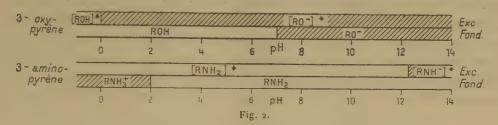
Selon Förster, en solution fortement basique, les ions hydroxyles de la solution peuvent provoquer la séparation d'un proton du groupe amine. Le reste aura sur les niveaux fondamental et excité les diagrammes représentés aux figures 1 c et 1 d. Au niveau fondamental, même si le second proton part, un proton finira vite par rallier la molécule à cause de la grande charge négative de l'azote. Il faut donc s'attendre à ce que cette forme apparaisse plutôt à l'état excité, c'est-à-dire en fluorescence où la charge négative de l'azote est beaucoup moins élevée.

<sup>(6)</sup> Voir R. N. Jones, Chem. Rev., 32, 1943, p. 1.

La bande correspondante se situera vers les ondes longues à cause de la diminution de l'électronégativité de l'azote.

Chez le phénol on obtient les diagrammes qu'on trouve aux figures ie et if.

Le proton pourrait donc plus facilement partir lorsque la molécule est sur le niveau excité. La bande sera à des ondes plus longues et apparaîtra en fluorescence à un pH moins basique.



Les résultats expérimentaux obtenus dans le cas du 3-amino et 3-oxypyrène (°) et que la figure 2 résume sont tout à fait analogues à ceux qu'il faudrait attendre dans le cas de l'aniline et du phénol selon nos calculs.

CHIMIE ORGANIQUE. — Influence d'un effet stérique sur l'absorption des dérivés 3 substitués du benzopyrrole. Note de M<sup>mo</sup> RAMART-LUCAS et M. MAURICE ROCH, présentée par M. Gabriel Bertrand.

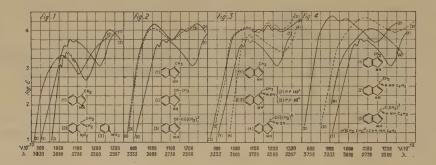
Les recherches poursuivies par l'un de nous avec divers collaborateurs (¹), (²), (³) sur l'étude de la structure électronique des atomes de carbone, engagés dans des hétérocycles pentagonaux, d'après leur comportement spectral, ont été étendues aux dérivés du benzopyrrole (indole) dans lesquels une fonction cétone, oxime, phénylhydrazone se trouve fixée en position β.

- (1) Mme RAMART-LUCAS et MIIe BERTUCAT, Comptes rendus, 230, 1950, p. 295.
- (2) Mme RAMART-LUCAS, M. HOCH et KLEIN, Comptes rendus, 232, 1951, p. 336.
- (3) Mme RAMART-LUCAS et M. M. MARTYNOFF, Comptes rendus, 232, 1951, p. 517.

Nous résumerons ici les résultats obtenus par les mesures d'absorption d'une part de la β-benzopyrrylméthylcétone (I), de son oxime (II) (deux formes stéréoisomères syn. et anti.), de la phénylhydrazone (III) et, d'autre part, des combinaisons (V), (VI) et (VII) dans lesquelles le groupe méthyle des composés précédents a été remplacé par un radical tertiaire-butyle.

Soulignons tout d'abord qu'il existe une différence d'absorption très notable entre le β-méthylbenzopyrrole (IV) (fig. 1 courbe 1), l'ortho-aminopropène-2 qui en dérive par ouverture de la chaîne (courbe 2) et de l'aniline (courbe 3). [Les courbes des deux premières substances correspondent à l'enregistrement, au microphotomètre, des plaques obtenues par M. Grammaticakis (\*).]

La déformation des angles valentiels entraîne un changement dans le couplage qui s'exerce entre le noyau et le groupe éthylénique lorsque la chaîne est ouverte et par suite une modification dans l'état électronique de ce groupe.



D'après leurs absorptions, les corps (I), (II) et (III) ont la forme « absorbante ». Un « couplage » important s'exerce entre la fonction et le reste de la molécule. Dans les spectres de chacun d'eux on ne trouve aucune des bandes qui caractérisent celui du β-méthylbenzopyrrole (IV) (qui possède le spectre « limite » du β-benzopyrryle) et dont on trouvera la courbe d'absorption (courbe 1) sur chacune des figures données. La figure 2 contient la courbe de la β-benzopyrrylméthylcétone (I) (courbe 2), sur la figure 3 se trouvent les courbes des deux β-benzopyrrylméthylcétoximes (\*) stéréoisomères fondant respectivement à 149° (courbe 2) et à 95° (courbe 3). Enfin, sur la figure 4 (courbe 2), celle de la β-benzopyrrylméthylcétonephénylhydrazone (III).

Si, dans les corps précédents, on remplace le  $CH_3$  par le groupe  $-C \equiv (CH_3)_3$ , on note, dans le cas de la  $\beta$ -benzopyrryl-ter-butylcétone (V) une faible diminution de l'intensité d'absorption (fig. 2, courbe 3).

Par contre, un « découplage » complet s'effectue entre le groupe fonctionnel et le reste de la molécule dans le cas des oximes (VI) et phénylhydrazone (VII). C'est ainsi que la β-benzopyrryl-ter-butylcétoxime (VI) possède un spectre très voisin de celui du β-méthylbenzopyrrole (fig. 3). Dans ce cas, la fonction oxime

<sup>(\*)</sup> Praktrika de l'Académie d'Athènes, 15, 1940, p. 454 et 462.

ayant une absorption « limite » beaucoup plus faible que celle du β-benzopyrryle, seul le spectre de (IV) apparaît. En ce qui concerne la phénylhydrazone (VII) (fig. 4, courbe 3), c'est au contraire le spectre β-benzopyrryle qui est masqué par le spectre « limite » de la phénylhydrazone d'une cétone aliphatique (courbe 4).

$$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{(V) } \ll abs. \ \, \text{)} \\ \text{C} \\ \text{N. NH . C}_6 \\ \text{H}_5 \\ \text{N. NH . C}_6 \\ \text{H}_5 \\ \text{NH} \\ \text{(VI)} \\ \text{$W$ transp. $W$} \\ \text{(VII)} \\$$

En résumé: si dans l'oxime et la phénylhydrazone dérivées de la β-benzopyrrylméthylcétone un couplage important s'exerce entre l'hétérocycle et la fonction, le remplacement du CH<sub>3</sub> par un groupe ter. butyl provoque, par effet stérique, un « découplage » complet entre la fonction et le reste de la molécule.

Tout se passe en effet, du point de vue spectral, comme si ces molécules se trouvaient scindées en deux parties selon les schémas (VI) et (VII), leurs spectres correspondent à ceux d'un mélange équimoléculaire des spectres « limites » du β-benzopyrryle et de celui de la fonction. Ce phénomène est identique à celui qui se manifeste en série benzénique lorsque ces fonctions sont liées directement au noyau.

Il est par suite à penser que le carbone du benzopyrryle possède la même structure électronique que les carbones benzéniques, c'est-à-dire la structure graphitique.

CHIMIE ORGANIQUE. — Synthèse d'hydrocarbures fluoréniques. Note (\*) de MM. Jean Colonge et Jacques Sibeud, présentée par M. Marcel Delépine.

Les arylméthyl-1 cyclohexanones-2 sont transformées (avec séparation d'eau) par le chlorure d'aluminium en hydrocarbures tétrahydrofluoréniques; ceux-ci sont déshydrogénés par le soufre en fluorènes correspondants. On a ainsi un procédé d'accès rapide et simple à la série fluorénique.

La cyclodéshydratation des cétones β-aryliques est assez peu étudiée et les exemples signalés jusqu'ici se rapportent principalement à la formation

<sup>(\*)</sup> Séance du 19 février 1951.

d'indènes substitués; les cétones précédentes sont traitées par l'un des agents de condensation suivants : acide bromhydrique anhydre, acide sulfurique et chlorure d'aluminium.

Nous avons constaté que les arylméthyl-1 cyclohexanones-2 (I) se cyclodéshydratent, sous l'action du chlorure d'aluminium, en tétrahydrofluorènes (II) ou (III), la forme (II) paraissant la plus probable; ces hydrocarbures sont déshydrogénés par le soufre en fluorènes correspondants (IV), (V) et (VI).

Les cétones du type (I) ont été obtenues, soit par action d'hydrocarbures benzéniques chlorométhylés sur la cyclohexanone sodée, soit par hydrogénation catalytique des produits de condensation d'aldéhydes aromatiques juxtanucléaires sur la cyclohexanone. Leur cyclodéshydratation est effectuée par chaussage de leur solution éthéropétrolique avec du chlorure d'aluminium (3<sup>mol</sup>, 1 pour une de cétone). Les rendements en tétrahydrosluorènes bruts oscillent entre 25 et 65 % de la théorie; il semble que la présence de deux groupements alcoyle sur le noyau aromatique des cétones (I) savorise la cyclisation, surtout si l'un d'eux est en 5'; en outre, un groupement méthoxy en 4' empêche toute cyclisation.

Les tétrahydrofluorènes ainsi obtenus sont des solides incolores quand ils viennent d'être cristallisés; ils donnent des picrates rouges; abandonnés à l'air, ces hydrocarbures se transforment peu à peu en des masses visqueuses jaunes, par suite d'une autoxydation; nous nous proposons d'étudier ce phénomène.

Pour déshydrogéner les tétrahydrofluorènes, il suffit de les chauffer avec la quantité théorique de soufre, entre 180° et 240°, puis de rectifier et de recristalliser l'hydrocarbure dans l'alcool éthylique.

La constitution de ces hydrocarbures est prouvée du fait que certains sont déjà connus et que les points de fusion sont concordants; en outre, par oxydation chromique ils fournissent des fluorénones ayant mêmes points de fusion que celles qui sont déjà décrites.

(*Méthyl-4' benzyl*)-1 *cyclohexanone*-2  $C_{14}H_{18}O$ . — Hydrogénation de la (méthyl-4' benzylidène)-1 cyclohexanone-2; liquide visqueux. É<sub>2,5</sub> 121°;  $d_4^{20}$  1,020;  $n_5^{20}$  1 5315; semicarbazone F 215°5.

(Diméthyl-2'.4' benzyl)-1 cyclohexanone-2  $C_{15}H_{20}O$ . — Action du chlorure de diméthyl-2.4 benzyle sur la cyclohexanone sodée; Rdt 67 %; solide,  $E_5$  153°, F 33° (éther de pétrole); en surfusion,  $d_4^{23}$  1,014;  $n_0^{23}$  1,5345; semicarbazone F 212°.

(Diméthyl-2'.5' benzyl)-1 cyclohexanone-2 C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O. — Action du chlorure de diméthyl-2.5 benzyle sur la cyclohexanone sodée: Rdt 68 % solide, E<sub>2,5</sub> 123°-126°; F 60° (alcool méthylique); semicarbazone F 183°.

Tétrahydrostuorène C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>. — Rdt 23 %: solide incolore, F 57° (alcool éthylique): picrate rouge, F 72° (alcool absolu).

Diméthyl-1.3 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène C<sub>15</sub> H<sub>18</sub>. — Rdt 46 %; solide F 90" (alcool éthylique); picrate rouge orangé F 77°.

Diméthyl-1.4 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>. — Rdt 65 %: solide F 70° (alcool absolu); picrate rouge orangé F 89° (alcool méthylique).

Méthyl-3 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène C<sub>1</sub>, H<sub>16</sub>. — Rdt 20 %; solide F 45°5 (alcool méthylique); picrate rouge orangé, F 72°5 (alcool absolu).

Fluorène C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>. — Rdt de la déshydrogénation 32 %; F 113º (alcool absolu); ce point de fusion est identique à celui indiqué dans la littérature, l'épreuve du mélange ne donne pas de dépression du point de fusion.

Méthyl-3 fluorène C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>. — Rdt 30 %; F 88° 5, en accord avec Vorländer (1).

Diméthyl-1.3 fluorène  $C_{15}H_{14}$ . — Rdt 34 %; F 87° (alcool absolu); en accord avec Chardonnens et Vurmli (2).

Diméthyl-1.4 fluorène  $C_{15}H_{15}$ , — Rdt 44 %; carbure non encore décrit, F 82°5 (alcool éthylique).

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la position de l'halogène dans les amino-2 thiazols bromés et iodés. Note de M<sup>110</sup> Yvonne Garreau, présentée par M. Marcel Delépine.

J'ai admis (1) avec d'autres auteurs (2) que, dans les amino-2 thiazols iodés ou bromés, obtenus respectivement par action du chlorure d'iode ou du brome, en milieu chlorhydrique, sur les amino-2 thiazols non substitués en (5), l'halogène se fixait sur le carbone placé en cette position.

(1) Ber., 46, 1913, p. 1793.

(2) Helv. Chim. Acta, 33, 1950, p. 1175.

(1) Comptes rendus, 218, 1944, p. 597; 222, 1946, p. 963; 226, 1948, p. 814 et p. 1022; 230, 1950, p. 448.

(2) Par exemple: Eiji Ochiaï et Funjo Nagasawa, Ber. d. Disch. Chem. Ges., 72, 1939, p. 1470.

Or, ces composés, en présence d'iodure de potassium, libèrent de l'iode, propriété qu'ils présenteraient également si leur halogène était lié à l'azote

fixé en (2).

Il était donc nécessaire d'éliminer cette dernière hypothèse, d'autant plus que les amino-2 thiazols méthylés en (3) ne donnant plus de dérivés à halogènes labiles, la raison de ces comportements distincts pouvait être cherchée dans des différences de position: substitution en (5) dans un cas, substitution sur l'azote fixé en (2) dans l'autre.

Je suis parvenue à démontrer que la diméthylamino-2 méthyl-4 thiazol (I) qui ne possède plus, sur l'azote placé en (2), d'hydrogène substituable, peut être encore bromé ou iodé dans les mêmes conditions que les amino-2 thiazols que j'avais expérimentés jusqu'ici et de plus, que l'halogène présente encore

les mêmes propriétés « positives ».

Le chlorhydrate de diméthylamino-2 méthyl-4 thiazol a été obtenu suivant a méthode générale, en faisant réagir la diméthyl-N-thiourée sur la monochloracétone. Extrait de sa solution aqueuse, il cristallise dans l'alcool absolu, en conservant 1<sup>mol</sup>,5 d'eau et forme des prismes déliquescents, F 79-80°, très solubles dans l'eau, les alcools méthylique et éthylique et le chloroforme, insolubles dans l'acétone et les autres solvants usuels.

La base, extraite par l'éther, de la solution du chlorhydrate dans l'ammoniaque diluée, est soluble dans l'éther de pétrole et tous les autres solvants usuels.

Dissoute dans l'acide bromhydrique, elle décolore une quantité équimoléculaire de brome. Le bromhydrate de diméthylamino-2 méthyl-4 bromo-5 thiazol précipite immédiatement. Peu soluble dans l'eau froide, soluble dans les alcools méthylique et éthylique, il cristallise dans l'alcool absolu en aiguilles F 145° environ. Chaussé dans une solution d'iodure de potassium, il donne de l'iode en quantité importante.

La base bromée cristallise dans l'éther. Soluble dans le dioxane et les solvants usuels, elle est insoluble dans l'éther de pétrole. En solution, elle produit immédiatement un fort dégagement d'iode en présence d'iodure de potassium.

Dans des conditions analogues, on prépare le chlorhydrate du dérivé iodé, cédant son iode par simple chauffage en milieu aqueux, F 125° environ, soluble dans les alcools méthylique et éthylique; puis la base iodée correspondante F 59° possédant les mêmes propriétés que la base bromée.

Une contre-épreuve consiste à essayer de bromer des amino-2 thiazols, dont l'azote fixé en (2) porte deux hydrogènes, mais substitués en (5) par des groupes divers.

L'amino-2 thiazol dicarbonate-4.5 d'éthyle ne décolore pas le brome que ce soit en milieu acétique ou chlorhydrique.

L'acide amino-2 thiazol dicarbonique-4.5 préparé à partir de l'acide céto-

succinique bromé et de la thiourée, échange un groupe carboxyle contre un atome de brome, et le bromhydrate qui se dépose cristallise, dans l'acide bromhydrique, en aiguilles se décomposant vers 360°. Il ne donne pas d'iode par chauffage avec l'iodure de potassium, et doit donc être considéré comme un isomère du produit que j'avais obtenu par bromuration de l'acide amino-2 thiazol carbonique-4. C'est l'acide amino-2 bromo-4 thiazol carbonique-5 (II).

Enfin l'amino-2 diméthyl-4.5 thiazol ne donne avec le chlorure d'iode qu'une combinaison d'addition molécule à molécule.

Par contre, il décolore une molécule de brome. Le dérivé bromé qui prend naissance fera l'objet d'une prochaine communication; son brome est très labile, mais ne réagit pas avec un iodure.

En résumé, les amino-2 thiazols dont la position (5) est libre, fournissent des dérivés de substitution monobromés ou monoiodés, à propriétés oxydantes vis-à-vis des iodures, même si les deux hydrogènes liés à l'azote fixé en (2) sont substitués. Ceux dont la position (5) est occupée donnent des produits de substitution, halogénés, présentant des propriétés très différentes, ou n'en donnent pas du tout.

Ces faits sont en faveur de la position (5) de l'halogène « positif » pour les amino-2 halogéno thiazols préparés jusqu'ici.

CHIMIE ORGANIQUE. — Action de l'ammoniac sur les cétones α-chlorées sur un carbone tertiaire. Note de M<sup>110</sup> HENRIETTE LARBAMONA, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action de l'ammoniac sur les cétones  $\alpha$ -chlorées sur un carbone tertiaire conduit aux amino-cétones correspondantes.

L'action de la potasse sur les cétones \( \alpha\)-chlorées sur un carbone tertiaire s'est avérée considérablement influencée par la nature des radicaux substituants fixés non seulement sur le carbone porteur d'halogène, mais également sur le carbonyle. Suivant la fonction sur laquelle se porte initialement l'action de la potasse, les produits résultants sont différents (').

Nous avons étudié le comportement de ces cétones vis-à-vis de l'ammoniac. On sait que l'ammoniac est susceptible de réagir aussi bien sur la fonction carbonyle que sur la fonction halogène. Dans le cas où ces deux fonctions sont réunies dans la même molécule, il peut y avoir compétition entre elles.

Si l'ammoniac agit initialement sur la fonction cétone, une transposition du type Faworski conduisant à un amide est possible. Cette réaction a d'ailleurs

<sup>(1)</sup> CHARPENTIER-MORIZE et TCHOUBAR, Bull. Soc. Chim., 17, 1950, p. 416.

été signalée par Lascève  $(^2)$ ,  $(^3)$ . Elle peut être représentée par un schéma (I) semblable à celui proposé par B. Tchoubar  $(^4)$  pour expliquer l'un des mécanismes possibles de la formation d'acide à partir de cétones  $\alpha$ -halogénées.

Si l'ammoniac agit de préférence sur la fonction halogénée, il peut y avoir soit la formation d'amine par une réaction de substitution (II), soit la formation d'une cétone éthylénique par une réaction d'élimination (III).

Nous avons constaté que l'action de l'ammoniac sur les cétones α-chlorées du type R'R"CCl—CO—R conduit toujours aux amino-cétones correspondantes R'R"CNH<sub>2</sub>—CO—R. Soulignons que ces amino-cétones sont stables, alors que les amino-cétones provenant des cétones halogénées sur un carbone primaire ou secondaire, ont tendance à se dimériser lorsqu'elles sont à l'état d'amines libres (<sup>5</sup>).

Contrairement à ce qui se passe dans le cas de l'action de la potasse sur ces cétones chlorées, l'ammoniac conduit toujours, indépendamment de la nature des radicaux substituants, à la formation d'amino-cétone (II). Nous n'avons jamais constaté ni la formation d'amide (I), ni la formation de cétone éthylénique (III). La mobilité de l'halogène est cependant considérablement influencée par la nature des radicaux (R, R', R''). C'est ainsi que pour certaines cétones chlorées (R', R'') pentaméthylène, R = méthyle; R' = méthyle, R = phényle) la réaction se fait déjà à froid, tandis que pour d'autres

(2) Thèse de Pharmacie, Nancy, 1938.

(4) Comptes rendus, 228, 1949, p. 580.

<sup>(3)</sup> Signalons que MM. Mousseron, Julien et Canet (Comptes rendus, 231, 1950, p. 479) ont observé cette transposition dans l'action de la diméthylamine sur la chlorocyclohexanone.

<sup>(5)</sup> NewBold et Spring, Annual Reports (Londres), 42, 1945, p. 188.

(R', R''= pentaméthylène, R = cyclohexyle ou phényle; R'= R''= éthyle, R = phényle), la vitesse de réaction ne devient appréciable qu'à des températures élevées (110-120°). De même, suivant la nature de la cétone étudiée, les rendements en amino-cétone sont très variables (25 à 80%).

Partie expérimentale. — Les amino-cétones ont été préparées soit à chaud (a), soit à froid (b) par action d'un excès d'ammoniac alcoolique sur les cétones halogénées correspondantes.

	Chlorhydrate.						
No. 19 September 1997	Fusion (bloc Maquenne)		Cl	(%)		Rende-	
Amino-cétone.	(°C).	Formule.	calculé.	trouvé.	Méthode.		
(Amino-1 cyclohexyl) cyclohex	yl .						
cétone (liquide)		C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> ON, HCl	14,5	14,4	a	.40	
(Amino-1 cyclohexyl) phén							
cetone (liquide)		C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> ON, HCl	14.8	14,6	$\alpha$	26	
(Amino-1 éthyl-1 propyl) phén							
cétone (liquide)		C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> ON, HCl	15,6	15,4	$\alpha$	50	
(Amino-1 cyclohexyl) méthy							
cétone F 125° (bloc)		C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> ON, HCl	20,0	20,1	b	80	
(Amino-1 methyl-1 ethyl) pheny							
cétone F 131° (bloc)	. 267	$C_{10}H_{13}ON, HCI$	17,8	17,7	b	55	

CHIMIE ORGANIQUE. — Synthèses de dérivés imidiques et amidique cycliques de la série succinique. Note de MM. Henry Gault et Jacques Champion, présentée par M. Marcel Délépine.

Nous nous sommes proposé, en vue de synthèses ultérieures, d'établir un procédé de préparation d'imides et d'amides cycliques dérivés de l'acide succinique par une méthode différente de celles décrites jusqu'à présent (1), (2), (3), (4), (5). L'objet de cette présente Note est de décrire les différents modes opératoires qui nous ont conduits par condensation du chloracétamide avec l'ester acétylacétique sodé, d'une part à l'acétylsuccinimide (I), d'autre part à l'ester  $\Delta_2$  méthyl-2 pyrrolidone-5 carboxylique-3 (II).

(1) CONRAD et Epstein, B., 20, 1887, p. 3052.

(2) EMERY, A., 260, 1890, p. 140 et Am., 13, 1891, p. 85.

(3) Weltner, B., 18, 1885, p. 793.

(4) RUHEMANN et HEMMY, Soc., 71, 1897, p. 330.

(\*) Guareschi, J., 2, 1897, p. 1599; C., 1, 1897, p. 283. Atti R. Acad. Torino, 31, 31-6, (20-6), 1896, p. 982.

Acétylsuccinimide (I). — On porte à l'ébullition pendant 6 heures une solution d'ester acétylacétique sodé (2 mol/g : 304<sup>g</sup>) et de chloracétamide (1 mol/g : 93<sup>g</sup>,5). Il se précipite un mélange de chlorure de sodium et d'acétylsuccinimide sodé que l'on essore, lave à l'alcool, traite par de l'eau glacée, puis par de l'acide chlorhydrique à 25 % jusqu'à réaction acide. On évapore sous vide la solution aqueuse et extrait par un mélange alcool-éther. La solution obtenue est ensuite évaporée et le résidu (93<sup>g</sup>) est distillé sous 3<sup>mm</sup>, E<sub>3</sub> 190°.

En fait, l'acétylsuccinimide renfermant encore un complexe 3-cétonique, déplace le sodium de l'ester acétylacétique sodé mis en œuvre et nous avons en effet constaté que le dérivé sodé de l'imide se sépare à l'état solide au cours de la réaction. Il résulte de là que la moitié seulement du sodium employé prend

part effectivement à la réaction de condensation.

Un dosage potentiométrique de l'acétylsuccinimide a été fait : une seule acidité apparaît dont le pK 7,5 est moins élevé que celui du succinimide 10.

Ester  $\Delta$ , 2 méthyl-2 pyrrolidone-5 carboxylique (II). — On abandonne pendant plusieurs jours à la température ordinaire le mélange de solutions alcooliques équimoléculaires d'ester acétylacétique sodé et de chloracétamide. On évapore l'alcool, traite par de l'eau glacée, puis par de l'acide chlorhydrique à 10 % jusqu'à réaction acide, de manière à libérer l'ester acétylacétique n'ayant pas réagi. On extrait ensuite à l'éther. Après décantation, la solution aqueuse laisse déposer lentement de longues aiguilles d'ester méthyl-pyrrolidone-carboxylique.

F133°; P. M. (dans l'acide acétique) 167; N % théorie 8,28; N % expérimental 8,31.

Dérivés benzylés de l'acétylsuccinimide. — L'acétylsuccinimide renferme deux atomes d'hydrogène substituables par les métaux alcalins, l'un à l'atome de carbone médian du complexe β-cétonique, l'autre à l'atome d'azote imidique.

Par action, soit de l'éthylate de sodium, soit de la potasse en solution alcoolique, il se forme successivement le dérivé monosodé ou monopotassé à l'atome de carbone, puis le dérivé disodé ou dipotassé. En faisant agir le chlorure de benzyle sur l'un ou l'autre de ces dérivés, on obtient respectivement le dérivé C-benzylé et le dérivé C, N-benzylé.

Exemple. — On porte à l'ébullition, pendant 10 heures et jusqu'à neutralité, un mélange d'acétyl-succinimide potassé et de chlorure de benzyle en proportions équimoléculaires, en milieu xylénique. Il se sépare du chlorure de potassium et, après refroidissement, le précipité formé est essoré; on évapore sous vide le xylène, reprend par l'eau et extrait à l'éther. On évapore l'éther et le résidu est mis en solution alcoolique. Le dibenzylacétylsuccinimide cristallise en premier, puis le monobenzylacétylsuccinimide qui est très soluble dans l'alcool et l'éther.

C-benzyl-acétylsuccinimide. — Par hydrolyse de cet imide (F 59°; N % théo-

rie 6,06; N % expérimental 6,12). Il se forme de l'acide benzylsuccinique, ce qui nous a permis de lui attribuer la structure suivante :

$$\begin{array}{c|c} CH_2-C_6H_5 \\ CH_3-CO-C \\ \hline \\ OC \\ \hline \\ NH \end{array}$$

Dibenzyl-acétylsuccinimide. — L'hydrolyse de ce produit (F 123°; N % théorie 4,36; N % expérimental 4,6.) conduit à un mélange d'acide benzylsuccinique et de benzylamine, ce qui vérifie sa constitution.

CHIMIE ORGANIQUE. — L'holstiine, alcaloïde du Strychnos Holstii Gilgvar. reticulata f. condensata. Note (\*) de MM. MAURICE-MARIE JANOT, ROBERT GOUTAREL et JEAN BOSLY, présentée par M. Paul Lebeau.

L'un de nous (¹) a extrait un nouvel alcaloïde l'holstiine d'une espèce récemment décrite de *Strychnos* du Congo belge. Après purification par de nombreuses cristallisations dans l'alcool absolu, on obtient de belles aiguilles prismatiques incolores : fusion instantanée : 290-292° (Maquenne); tube capillaire F 247-248° (avec décomposition); (α)<sub>D</sub> + 268° (0,29 % CHCl<sub>3</sub>).

L'holstiine est soluble dans le chloroforme, peu soluble dans l'alcool absolu, l'éther et le benzène. Avec l'acide sulfurique concentré et le dichromate de potassium elle donne une coloration bleue très intense qui vire rapidement au violet alors qu'avec l'acide sulfurique concentré et le sulfate ferrique on observe une coloration bleu violacé.

L'analyse élémentaire, comme dans toute la série de la strychnine, est laborieuse : un dosage d'oxygène a donné 17 %.

## Trouvé %:

C	68,8	68,7	69,14	69,21	69,44	69,55	69,46	69,48	69,31
Н	6,3	6,8	7,25	7,22	7,20	. 7,09	7,13	7,10	7.11
N	6,97	7,06	7,09	7,13	7,38	7,54	7,60	_	_

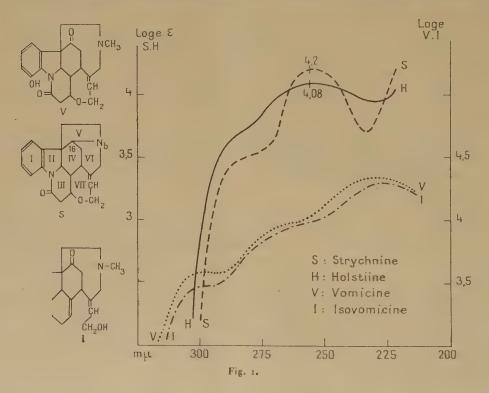
(\*) Séance du 5 février 1951.

<sup>(1)</sup> J. Bosly, Bull. Inst. Royal Congo Belge, 20, 1949, p. 593.

## Calculé %:

	G.	Н.	N.	0.
(1) $C_{22}H_{26}O_4N_2$	69,08	6,85	7,32	16,75
$(II)^{\cdot} C_{22} H_{28} O_4 N_2 \dots$		7,34	7,28	16,66
(III) $C_{23}H_{28}O_4N_2$	69,65	7,12	7,06	16,17

Parmi les trois formules précédentes nous choisissons présentement la formule  $C_{22}H_{26}O_4N_2$  en raison de ce qui va suivre : pas de OCH<sub>3</sub>, présence de N—CH<sub>3</sub>, trouvé 7,34; calculé 7,59. L'holstiine ne s'hydrogène pas catalytiquement à la pression ordinaire (absence de double liaison du type strychnine).

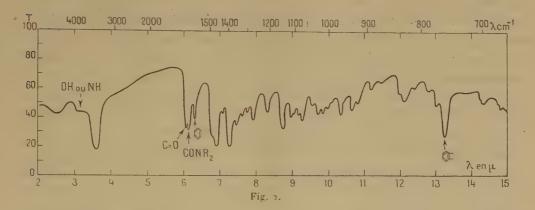


Le spectre U. V. présente un maximum à  $\lambda 225^{m\mu}$  ( $\log \epsilon 4,08$ ) ce qui le rapproche de celui de la strychnine ( $\log \epsilon 4,2$ ). La présence de N—CH<sub>3</sub> ainsi que celle de 4 atomes O conduit à comparer l'holstiine à la vomicine et à l'isovomicine  $C_{22}H_{24}O_4N_2$  (2); mais le spectre U. V. de celles-ci est différent.  $\lambda 227^{m\mu}$  ( $\log \epsilon 4,33$  et 4,30) (fig. 1). De plus l'absence d'un OH phénolique est démontrée par la non-modification du spectre U. V. observé en milieu alcalin.

Le spectre I. R. (fig. 2) révèle OH ou NH, C=O,  $(R_1)(R_2)$ =N-C=O, et un cycle benzénique orthosubstitué.

<sup>(2)</sup> Obtenues de M. H. Wieland.

La présence simultanée de NCH<sub>3</sub> et C=O évoque une structure vomicine. La faible basicité de la vomicine (pK 5,88) par rapport à celle de la strychnine (pK 7,37) est rapportée (³) à la rupture de la liaison  $C_{16}$ — $N_b$  (dérivé de N-méthyl octaméthylène-imine) et à l'électronophilie du carbone 16 ( $O=C\leftarrow:NCH_3$ ); or l'holstiine est fortement basique pK 8,8 (détermination Prelog et Häfliger).



Remarquons cependant que dans l'isovomicine (pK 7,27) l'augmentation de la basicité est interprétable par l'ouverture du cycle VII, ce qui est également le cas pour la désoxyvomicine (pK 7,54) et l'isodesoxyvomicine jaune (pK 7,43) (4).

Conclusion: L'holstiine,  $C_{22}H_{26}O_4N_2$ , F 290-292°,  $(\alpha)_0 + 268$ ° (CHCl<sub>3</sub>) possède le chromophore U. V. lactamique de la strychnine. Malgré la présence de NCH<sub>3</sub> et d'un autre groupe C=O qui l'apparente à la vomicine, sa basicité (pK 8,8), son spectre U. V., et l'absence d'un OH phénolique l'en distinguent nettement. Ce qui permet d'affirmer qu'il s'agit d'un nouvel alcaloïde des Strychnos.

MINÉRALOGIE. — Dosage et localisation du lithium par réaction nucléaire dans les minéraux. Note (\*) de MM. Edgard Picciotto et Marcel Van Styvendael, présentée par M. Frédéric Joliot.

Principe. — La réaction  $\operatorname{Li}_3^6 + n_0^4 \to \operatorname{He}_2^4 + \operatorname{H}_1^3$  ayant une section efficace élevée pour les neutrons thermiques [65 barns à 0,025 eV (1)] peut servir de base à une méthode très sensible de dosage du lithium.

<sup>(3)</sup> V. Prelog et O. Häfliger, Helv. Chim. Acta, 32, 1949, p. 1851.

<sup>(\*)</sup> Communication particulière de V. Prelog et O. Häfliger.

<sup>(\*)</sup> Séance du 12 février 1951.

<sup>(1)</sup> Nuclear data (U. S. Nat. Bur. of Stand., 1950).

Connaissant le flux des neutrons, la concentration en Li est une fonction simple du nombre de tritons ou d'a.

En utilisant l'émulsion photographique comme détecteur, les particules

émises peuvent être localisées à l'échelle microscopique.

Dans les émulsions Ilford, la désintégration de Li se présente avec une longueur totale de 43<sup>\mu</sup> dont 6<sup>\mu</sup>, 6 pour l'\alpha (2,05 MeV) et 36<sup>\mu</sup>, 4 pour le triton (2,7 MeV) (2), (3).

Dosage en solution. — L'étude des conditions de dosage du Li en solution (4) montre qu'on peut facilement mesurer des concentrations de 10<sup>-6</sup> à 10<sup>-7</sup> g/g à 10 % près, si l'on dispose de 10<sup>41</sup> à 10<sup>42</sup> neutrons par centimètre carré. La contamination de l'émulsion (environ 10<sup>-6</sup>) est une limitation importante.

La méthode de la double émulsion photographique permet le dosage sur une prise de 10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>, soit la détection de 10<sup>-10</sup> à 10<sup>-11</sup> g de Li. La méthode est spécifique du Li, seuls les radioéléments peuvent être gênants.

Dosage et localisation sur échantillon solide. — La technique générale est la même que pour les radioéléments [bibliographie dans (5) et (6) par exemple]. Une section efficace plane de l'échantillon appliquée sur une émulsion photographique est soumise à un flux de neutrons thermiques purs. La présence de neutrons rapides provoquerait des protons de recul très gênants, la meilleure source à ce point de vue comme au point de vue de l'intensité est la pile.

Pour éviter toute confusion avec les désintégrations du bore ou de l'azote [parcours 7,2 et 6<sup>\mu</sup>, 4 (3)], il ne faut compter que les trajectoires ayant un parcours résiduel dans l'émulsion supérieur à 7<sup>\mu</sup>,5, on est ainsi certain de ne compter que les tritons.

La mesure de la longueur réelle des trajectoires voisines de 7<sup>4</sup> étant longue et peu précise, nous avons utilisé une méthode décrite par Buttlar (7) qui ne tient compte que des trajectoires dont la projection horizontale est supérieure à une valeur donnée. Cette méthode est rapide et indépendante de la contraction de l'émulsion après fixation.

La formule de Évans (°) est modifiée comme suit : soit n, nombre de trajectoires émergeant de 1 cm² avec une projection horizontale supérieure à P/cm; N, nombre de désintégrations par unité de volume de l'échantillon;  $R_m$ , parcours du triton de 2,7 MeV dans l'échantillon, en centimètres;  $R_p$ , parcours

(3) FARAGGI, Thèses, Paris, 1950.

(5) COPPENS, Thèses, Paris, 1943.

(7) Thèse, Göttingen, 1950.

(°) Phys. Rev., 45, 1934, p. 29.

<sup>(2)</sup> Mortier et Vermaesen, Bull. Centre Phys. Nucl. Univ. Brux., no 5, 1948.

<sup>(1)</sup> Bull. Centre Phys. Nucl. Univ. Brux., nº 26, 1951.

<sup>(6)</sup> Picciotto, Bull. Soc. Belge Géol., 53, 1950, p. 170.

<sup>(8)</sup> Bull. C. Phys. Nucl. Univ. Brux., nº 27, 1951.

du triton de 2,7 MeV dans l'émulsion en centimètres.

$$n = \frac{NR_m}{i} \left( \mathbf{I} - \frac{\mathbf{P}}{R_p} \right)^2.$$

Cette relation est valable lorsque l'échantillon est en couche épaisse (en pratique,  $> 30^{\mu}$ ), elle suppose que  $R_m/R_p$  est constant dans le domaine des énergies envisagées.

Pour un échantillon mince (absorption négligeable) mais d'épaisseur supérieure à  $R_m$ , avec les émulsions Ilford  $(P = 7^{\mu}, 5)$  on a (pour  $\sigma = 65$  barns):

$$C = \frac{n}{0,888 f d R_m}.$$

C, concentration en gramme de Li par gramme; f, nombre de neutrons par centimètre carré; d, densité de l'échantillon.

Les graphiques de Janssens ( $^{10}$ ) permettent de trouver Rm en fonction de la composition chimique globale.

Si f n'est pas donné, il peut être mesuré sur la plaque photographique même en comptant les désintégrations de l'azote (11) ou en irradiant un étalon en même temps, on corrige ainsi automatiquement les variations de  $\sigma$  en fonction de l'énergie.

Sensibilité. — La dose limite supportée par la plaque photographique est de l'ordre de 10<sup>12</sup> neutrons/cm<sup>2</sup>(³). En se fixant n minimum =5.10<sup>4</sup> trajectoires/cm<sup>2</sup>, on pourra mesurer des concentrations en Li de l'ordre de 10<sup>-3</sup> g/g à 10 % près, sur une surface de quelques millièmes de centimètre carré.

En tenant compte de la possibilité de localiser l'origine des trajectoires à quelques microns près, cette méthode pourra rendre de grands services dans l'étude de la géochimie du lithium.

Application. — A titre d'étude préliminaire, une pegmatite lithinifère du Congo Belge a été irradiée à la pile de Châtillon (Plaque Ilford  $C_2$ , dose mesurée par  $N(n, p) = 0.8.10^{10}$  neutrons/cm<sup>2</sup>).

Minéraux présents : spodumène, muscovite, quartz, microcline. Le spodumène a donné  $0.85.10^6$  trajectoires de projection supérieure à  $7.5\mu/\text{cm}^2$ , soit  $C = 0.95.10^{-2}$  g Li par gramme.

L'analyse chimique donne 1,2.10-2.

Le mica titre 2.10<sup>-3</sup> de Li, le quartz et le feldspath se montrent extrêmement pauvres en Li = moins de 10<sup>-3</sup>. Une description détaillée des résultats et de la technique est en cours de publication (<sup>8</sup>).

La méthode peut être étendue au bore sous certaines conditions; elle pourrait présenter de l'intérêt dans le domaine biologique également.

<sup>(10)</sup> Comptes rendus, 232, 1951, p. 825.

<sup>(11)</sup> LOCQUENEUX, J. Phys., 11, 1950, p. 144.

GÉOLOGIE. — Découverte du Cambrien à Archæocyathidés dans la zone axiale des Pyrénées-Orientales; interprétation stratigraphique de cette zone. Note (\*) de M. Pierre Cavet, présentée par M. Charles Jacob.

Dans une Note précédente (4) nous avons établi la succession des assises paléozoïques telle qu'on peut la relever au Nord des « gneiss de la Carança ». Nous nous proposons maintenant, non seulement de montrer que la même succession peut se reconnaître sur toute la périphérie du grand dôme gneissique, mais aussi de préciser l'âge des puissantes formations sédimentaires antérieures au poudingue du Caradoc.

En partant du gneiss, nous pouvons faire les remarques suivantes :

1º A L'Est, notre « Série de Canaveilles » (« Micaschistes supérieurs », phyllades ampéliteux et cipolins à minerai de fer) est typique de Baillestavy à La Bastide; les « Schistes de Jujols » affleurent très largement dans le secteur de Boule d'Amont; enfin aux environs d'Oms, le poudingue à gros éléments du Caradoc est remplacé par des quartzites et par un poudingue à dragées; quant aux importantes coulées éruptives avec tufs de cette dernière région, elles semblent liées à la base du Gothlandien.

2° Au Sud, dans le Haut-Vallespir (Arles-sur-Tech, Prats-de-Mollo), la « Série de Canaveilles » reste reconnaissable jusqu'à la frontière, avec développement notable des masses calcaires, apparition de coulées éruptives, et atténuation progressive du métamorphisme vers le Sud.

3° A l'Ouest, dans la hernie-frontière de Saillagouse-Valcebollère, les couches sont renversées; notre Série de Canaveilles est particulièrement typique à Llo, où les cipolins ne renferment toutefois plus de minerai de fer; cette série se fond au Sud-Ouest en un ensemble schisteux ne présentant plus qu'un très léger métamorphisme, mais renfermant encore des horizons carburés et quelques lentilles calcaires. Au Sud de Valcebollère, ces calcaires prennent localement un faciès amygdalin et se trouvent associés à des pélites vert-amande, riches en nodules calcaires, qui rappellent beaucoup les « schistes versicolores » de l'Acadien moyen de la Montagne-Noire.

Au-dessous viennent des schistes et quartzites assimilables à nos « schistes de Jujols », auxquels succèdent, sur le versant espagnol, dans l'ordre, mais toujours en superposition inversée, le Caradoc (poudingue à gros éléments et « grauwacke à Orthis »), puis le Gothlandien et le Dévonien fossilifères.

4º Plus à l'Ouest encore, dans la région du Col de Puymorens (Feuille de l'Hospitalet au 80000°), nous retrouvons une série schisteuse peu métamorphique qui, par sa position au-dessus des « gneiss de l'Hospitalet » et surtout

<sup>(\*)</sup> Séance du 19 février 1951.

<sup>(1)</sup> P. CAVET, Comptes rendus, 232, 1951, p. 743.

par la présence de niveaux carburés et de quelques bancs calcaires, se révèle identique à notre « Série de Canaveilles ». Or, dans l'un de ces bancs calcaires, d'allure récifale, situé immédiatement à l'Ouest de la Mine de Puymorens, j'ai découvert en 1947 des organismes assez abondants, qui ne sauraient être confondus avec des Polypiers et qui m'ont paru pouvoir être rapportés à des Archæocyathidés. M. J. Bourcart, qui a bien voulu examiner mes échantillons taillés et polis, a pleinement confirmé cette impression et pense même que l'on peut rattacher ces organismes aux Spirocyathinés (genre Protopharetra?).

Ainsi, pour la première fois se trouve démontrée par un argument paléontologique, l'existence du Cambrien dans les Pyrénées. Ce fait nous autorise à conclure par les remarques suivantes, relatives à la zone primaire axiale des Pyrénées orientales:

- a. Le Cambrien y serait représenté par la « Série de Canaveilles », dont les phyllades ampéliteux et les niveaux calcaires ne pourront plus désormais être assimilés systématiquement au Gothlandien et au Dévonien. Quant aux « schistes de Jujols », ils doivent appartenir à l'Ordovicien inférieur.
- b. Le Paléozoïque de ce secteur nous apparaît comme le remplissage d'une fosse par des formations de type « Flysch », dont l'épaisseur pourrait atteindre une dizaine de milliers de mètres.
- c. Le métamorphisme régional engloberait non seulement le Cambrien (série de Canaveilles), mais au moins l'Ordovicien inférieur (schistes de Jujols), alors que, dans la Montagne-Noire, les calcaires à Archæocyathus de Fausan, prés Minerve (Hérault), gisement fossilifère cambrien le plus rapproché de notre zone, sont pratiquement exempts de métamorphisme.
- d. Enfin on notera que la localisation absolument générale des minerais de fer du Canigou et du Conflent, au contact des gneiss, semble impliquer une liaison de cause à effet entre un « front de migmatisation » et un « front métallogénique ».

GÉOLOGIE. — La structure clastique dans les Alpes Occidentales. Note de M. Frédéric Hermann, présentée par M. Paul Fallot.

Dans une Note récente (¹), j'ai exposé la structure en gerbe d'éclats des Mischabel. Cette notion, généralisée, conduit à une interprétation nouvelle de la structure des Alpes occidentales.

La Nappe du Saint-Bernard (totale) est une nappe de couverture, issue de la surface décollée du socle continental européen. Ni nécessairement continue, ni uniforme, ensemble de lacunes et d'accumulations, elle est sans racines. Son arrière cesse, effilé, au Nord de Bognanco, sans relations

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 232, 1951, p. 642.

avec les biseaux de gneiss Camughera-Salarioli ou de la Bogna. Aucune continuité latérale ne peut être prouvée entre les entassements régionaux de grands lambeaux et écailles, différant de style, composition, direction et faciès, pas plus que des prolongements à leur arrière. Nappes, lambeaux, écailles sont charriés, aucun flanc renversé n'y peut être prouvé.

Cette structure en lambeaux, séparés par fractures ou surfaces de charriage, a été reconnue presque partout; souvent les lambeaux sont formés eux-mêmes d'écailles de styles divers (Rhêmes, Vanoise). Si l'on remplace les hypothèses courantes par ces réalités, les évaluations d'épaisseurs se réduisent de plusieurs fois, les coupes ne peuvent subsister.

Subdivision proposée. — a. Nappe du Simplon (Bérisal-Visperterminen).

- b. (dirigé Nord-Nord-Ouest; mésozoïque limité au Trias, souvent peu abondant, sporadique, décollé). Groupe Valaisan de lambeaux couchés : 1° Stalden; 2° Tœrbel; 3° schistes et gneiss de Randa; 4° Ergischhorn (²); étranger au groupe : éventail de Bagnes accolés à l'arrière : éclats des Mischabel, Coupole de Boussine.
- c. (dirigé Ouest-Nord-Ouest; mésozoïque complet, sauf dans les subdivisions 1°-3°); Groupe Grai de grandes écailles, fracturées en partie à leur tour: 1° pli de Valsavarenche (à direction propre, oblique); 2° relai d'écailles de Rhêmes; 3° Ormelune-Saint-Nicolas; 4° éventail de Bagnes (Rutor-Fallère-Combin-Rosablanche); 5° Mont-Pourri-Bellecôte; 6° Vanoise.

Externe, indépendante : Nappe du Briançonnais, et ses parties valaisannes.

La Nappe du Mont-Rose. — La digitation du Gornergrat se continue dans celle de Saas, prétendue plus frontale, à travers les complications du Trias du dos de la nappe dans la haute Vallée de Saas, levées en 1926 par Eichenberger (³). La nappe est, partant, concave en plan vers le Nord-Ouest. Gênée par le coussinet de l'intrusion simique de la Nappe des Schistes lustrés — concassé et faussé lui aussi sous l'effort — elle a exercé une pression concentrique de l'Est et du Sud sur l'arrière des Mischabel et refoulé vers le haut leur gerbe d'éclats, se fracturant elle-même en blocs.

J'ai reconnu dans le versant Sud du Glacier du Gorner des lignes (dont trois coupent le Mont-Rose lui-même), paraissant séparer sept blocs. Je les relie à des indices semblables vus autour des Glaciers de Verra et du Lys. La fracture basale de recul du bloc du Gornergrat (pli en retour de Güller), soulignée par les serpentines fracturées Leichenbretter-Riffelhorn, prolongée

<sup>(2)</sup> W. Staub, Eclogae Geol. Helvet., 20, 1926, p. 247-252; 21, 1928, p. 338-430, 27, 1934, p. 517-519; R. Jaeckli, Ibid., 43, 1950, p. 31-93.

<sup>(3)</sup> In O. LUTSCHG, Schweizerischer Wasserwirtschafts Verband. Mem. 14, 1926, p. 12-25 (carte).

à l'Est sous le glacier, conduit aux lignes tectonisées de l'autre versant, entre le Mont-Rose, la Cima di Jazzi, le Mont Moro et au delà, en relation, ainsi que d'autres, avec les amphibolites de Macugnaga. Cela, les zones tectonisées sous le Fluchthorn, au Glacier d'Allalin et ailleurs, des discordances de direction, de plongement surtout, les grands lobes du prétendu flanc renversé de l'Est, que je suppose n'être que des blocs directs, marginaux, desserrés, à plongement propre, faussé, indique une structure clastique générale.

Une continuité souterraine supposée de la Nappe du Mont-Rose à la Nappe du Grand Paradis, la relayant à l'Ouest, est à rejeter, l'espace entre elles étant occupé par un renflement maximum de l'intrusion simique de la Nappe des Schistes lustrés. Un grand bloc de la Nappe du Grand Paradis, la Nappe d'Ambin, la prolonge et est charrié transversalement contre elle. Ces trois nappes sont des môles du socle continental, déclenchés très tard en biseaux listriques et poussés à refouler la matière survenue à leur avant.

La trace de l'effort, visiblement plus intense dans la matière qui l'a subi devant les deux nappes de l'Ouest que devant celle du Mont-Rose, prouve leur avancée plus considérable et leur caractère de nappes-traîneaux.

La masse *Dora-Maira*, très insuffisamment connue, n'a aucune relation avec la Nappe d'Ambin. Sa mise en place semble différente, à direction oblique, achevée par une translation latérale vers le Nord, où sont nés des plis Ouest-Est, qu'Argand avait reconnus. Certainement plusieurs blocs majeurs la forment, dont celui des Gneiss graphitiques plongeant par contact anormal sous la masse principale (ce qu'avait aussi vu Argand). Les zones et lames talqueuses, 'graphitiques, de quartzites, de calcaires, de schistes lustrés, de roches vertes diverses, qui pénètrent partout les gneiss, indiquent clairement une structure particulièrement clastique.

La Nappe de la Dent Blanche. — Sa partie septentrionale vient d'être décrite par T. Hagen (\*) comme un entassement de grandes écailles conchoïdes à directions multiples. Mes observations anciennes sur le massif entier et celles, récentes, dans le versant de Zermatt, concordent avec les siennes et sont éclairées par cet admirable travail. Au Sud, la partie orientale du Valpelline possède des écailles certaines; le grand bloc central est une inconnue à ce sujet. A l'Ouest, l'écaille du Mont-Mary s'entoure de celles de Roisan, de Roven, de Doues et du Tsaligne. Le Mont-Emilius, le Mont-Rafray surtout, comptent des écailles; j'en ai observé trois dans le lambeau du Pillonet, au moins trois dans celui de la Becca de Toss,

<sup>(4)</sup> Matér. Carte Géol. Suisse, 90, 1948, p. 1-64.

un grand nombre dans celui de la Pointe Rousse de Verney (Petit Saint-Bernard).

Avancée sur celle des schistes lustrés, exotique elle aussi, cette nappe de

lambeaux provient de l'unité complexe Sésia-Ivrée.

GÉOLOGIE. — Les formations de la limite Jurassique-Crétacé dans les massifs subalpins des Bauges et de la Chartreuse. Note de M. Pierre Donze, transmise par M. Maurice Gignoux.

L'étude microscopique des formations de la zone de transition Jurassique-Crétacé dans les Bauges et la Chartreuse conduit à situer le maximum de régression au Berriasien moyen pour toute la région explorée.

L'établissement d'un synchronisme rigoureux entre les sédiments du Jurassique sup. des chaînes subalpines septentrionales et ceux du Jura méridional s'avère difficile : il n'est jamais possible d'observer « sur le vif » le passage latéral des formations d'un domaine à l'autre, et l'unique espèce d'Ammonite recueillie dans le Purbeckien, *Perisphinctes Lorioli* Zitt., n'a pas de signification stratigraphique précise.

En général, on considère les marno-calcaires berriasiens comme relativement profonds, et marquant une transgression marine par rapport aux calcaires tithoniques sous-jacents; ce qui, tout naturellement, fixe à leur base le début du système crétacé.

Or, après une étude minutieuse des sédiments tithoniques et berriasiens dans les massifs des Bauges et de la Chartreuse, il ne me semble plus possible de donner à ces marno-calcaires une telle signification bathymétrique; ils témoignent, non pas d'une augmentation, mais d'une diminution de la profondeur marine; le maximum de la régression coïncide avec le Berriasien moyen.

Voici la succession synthétique obtenue en collationnant les résultats fournis par les différentes coupes observées dans la région. De bas en haut :

- 1° Tithonique supérieur : calcaire à Périsphinctidés, Lytocératidés, Berriasellidés et Aptychus, généralement à grain fin, localement pseudoolithique, avec rares Foraminifères et très nombreuses Calpionelles. Malgré quelques timides apparitions du faciès récifal vers le sommet, l'ensemble a l'aspect d'un sédiment relativement profond.
- 2° Berriasien inf. : marno-calcaires dans lesquels on note localement le développement considérable des l'oraminifères et l'apparition des Dasy-cladacées (Clypeina jurassica Favre). La présence de ces Algues prouve une diminution de la profondeur marine; en effet, ce sont elles qui, dans le Jura, précèdent et accompagnent toujours l'émersion purbeckienne.
  - 3º Berriasien moyen, sous son faciès « calcaire grossier ». Typiquement,

c'est un calcaire échinodermique, à nombreux débris de coquilles, pseudoolithique, localement oolithique, bien daté par des Ammonites (†). On y observe une grande prolifération des Dasycladacées: Clypeina jurassica Favre, Actinoporella podolica Alth., Munieria baconica Hauth., Acicularia, etc.; des « cailloux noirs » y ont été également signalés (²); les fragments de tiges de Chara et les Gyrogonites n'y sont pas rares, le plus souvent inclus dans les pseudoolithes. Ces calcaires grossiers forment un niveau très constant dans l'ouest des Bauges et dans la Chartreuse, mais leur épaisseur diminue lorsqu'on s'éloigne du Jura: d'une quinzaine de mètres dans la région chambérienne, elle se réduit à une trentaine de centimètres au centre de la Chartreuse. Notons encore que ce faciès typique peut être remplacé par des marno-calcaires plus ou moins spathiques, difficiles à distinguer à l'œil nu des autres calcaires berriasiens, mais qui, au microscope, s'avèrent toujours aussi riches en Dasycladacées.

4º Berriasien sup. : marno-calcaires, où l'on observe la disparition progressive des Dasycladacées et l'absence totale des débris de Chara.

Sans aucun doute, les *calcaires grossiers* à Dasycladacées et Characées indiquent le maximum de la régression marine dans les Bauges et la Chartreuse. Reste à savoir s'ils sont contemporains des formations purbeckiennes du Jura.

La microflore précitée n'est qu'un indicateur de profondeur. Le fait de la trouver dans les deux domaines prouve simplement qu'à un certain moment, et qui n'est pas forcément le même, ils ont été placés dans des conditions bathymétriques équivalentes.

La présence de « cailloux noirs » et de débris de Chara paraît plus difficile à interpréter. On retrouve ici une difficulté déjà rencontrée dans l'étude du Purbeckien du Jura, où certains bancs à Dasycladacées et Foraminifères, donc marins ou lagunaires, intercalés dans les formations lacustres, contiennent aussi des cailloux noirs et des débris de Chara. On admet volontiers maintenant qu'il s'agit de venues latérales, c'est-à-dire d'apports fluviatiles à partir des terres émergées. Si l'on adoptait la même explication pour les calcaires grossiers, il faudrait admettre, au moment de leur dépôt, la présence, du côté du Jura, de terres émergées génératrices de cailloux noirs et de Chara. Dans cette hypothèse, le Purbeckien serait, au moins partiellement, contemporain du Berriasien moyen, et la limite jurassico-crétacée fixée entre Berriasien moyen et supérieur.

Mais on ne doit pas non plus écarter la possibilité qu'un milieu lagunaire capable d'engendrer in situ des Chara et des cailloux noirs ait pu exister dans le Berriasien moyen lui-même. Dans ce cas, si l'on maintient le synchro-

<sup>(1)</sup> P. Gidon, C. R. Soc. Géol. Fr., 8 novembre 1948, p. 284.

<sup>(2)</sup> L. MORET et A. PACHOUD, C. R. Soc. Géol. Fr., 1er mars 1948.

nisme classique Purbeckien-Tithonique terminal, on conclura que le mouvement régression-transgression constaté dans le Jura s'est répercuté dans les chaînes subalpines, mais avec retardement. Cela ferait penser à une déformation de l'écorce terrestre se propageant du Nord vers le Sud, comme une sorte d'onde se dirigeant du Jura vers les Alpes, et qui aurait entraîné une migration de faciès.

GÉOLOGIE. — Tourbe et sédiments de la tourbière de la Montagne de la Serre. Note de Mue Jacqueline Sauvage, transmise par M. Pierre Pruvost.

Tourbière installée sur le grès vosgien traduisant une histoire forestière postglaciaire de plaine, de la période atlantique aux temps actuels, avec Aulne constamment dominant.

A ma connaissance il n'existe qu'une seule tourbière de quelque importance dans la Montagne de la Serre (département du Jura). Elle est située à l'altitude 340<sup>m</sup>, sur le flanc Est de la croupe principale du massif, en territoire forestier (Forêt de Dole), sur socle en partie granitique, en partie triasique gréseux. La forêt actuelle est surtout formée de Chênes Rouvres, et de quelques Hêtres et Aulnes.

Guidée dans la tourbière par M. Plaisance, Inspecteur des Eaux et Forêts de Dole, j'ai pu y effectuer deux sondages au bord de la route d'Amange à Moissey; le premier sous un couvert de Rouvres (sous-bois de Molinia), le deuxième à une dizaine de mètres du premier en un bouquet d'Aulnes et de Ronces. Tous deux ont permis de relever les mêmes résultats stratigraphiques et micrographiques. Ils ont donné la coupe suivante de haut en bas:

Tourbe brun foncé, peu feutrée, avec quelques débris de racines	o,75
Vase tourbeuse brune	0,25
Vase grise sableuse	0,50
Fond rocheux à 1 <sup>m</sup> ,50	_

Le niveau le plus bas (1<sup>m</sup>,50) montre une vase grise sableuse sans pollen. J'ai étudié le sable de cette vase en comparaison avec les éléments du grès triasique et du granite décomposés du voisinage.

Le grès voisin est dépourvu de calcaire. Ses grains essentiellement quartzeux ont un diamètre moyen variant entre  $5^{\rm mm}$  et environ  $20\,\mu$  (les grains de petite taille étant les plus abondants). S'y associent quelques grains de feldspath orthose et de mica blanc. Les grains de quartz de  $0^{\rm mm}$ , 2 ou davantage, les plus intéressants en granulométrie sédimentaire, sont en majeure partie anguleux, quelques-uns sont ronds mats colorés en rose, presque tous ont des inclusions. Parmi ceux de  $1^{\rm mm}$  et plus, le pourcentage de grains ronds mats colorés augmente avec la dimension du grain.

Les éléments de désagrégation du granite montrent : quartz, feldspaths orthose et calco-

sodique, micas (surtout biotite). Les grains ont la même dimension que ceux du grès, mais sont anguleux, non usés, non colorés en rose et avec inclusions plus nombreuses que les éléments grèseux.

Les grains de quartz contenus dans le niveau de vase inférieure proviennent surtout des éléments du grès. Ainsi la tourbière, du moins la partie où j'ai effectué les deux sondages, se trouve installée sur fond de grès triasique.

La vase tourbeuse ne contient que de rares éléments quartzeux reconnaissables de quelques µ à 1<sup>mm</sup>.

Dès 1<sup>m</sup>, 25 la vase grise, puis dès 1<sup>m</sup> la vase tourbeuse, et plus haut la tourbe, livrent des tissus (*Sphagnum* et *Phragmites*, rares en général), des pollens d'arbres, de Graminées et de Typha. Les niveaux supérieurs montrent en outre des spores et pollens de Composées, Chénopodiacées, *Lycopodium inundatum*, *Polypodium vulgare*.

La fréquence relative des pollens d'arbres varie de 273 à 2814. L'Aulne, dont le nombre des pollens comptés dépasse 2000 dans plusieurs niveaux, domine constamment. En second rang viennent le Hêtre, la Chênaie mixte avec Chêne surtout (Tilleul et Orme plus rares), le Bouleau, le Coudrier, et plus faiblement représentés : le Charme, le Pin, le Sapin, l'Épicéa et le Saule. La plupart de ces espèces se rencontrent à tous les niveaux.

L'histoire forestière devient nette si l'on fait abstraction de l'Aulne. On peut alors distinguer une phase de la Chênaie mixte atlantique (riche en Hêtre), puis une petite poussée du Coudrier subboréale, et une phase du Hêtre subatlantique. Plus tard phase de la forêt terminale diversifiée.

Par la forte prépondérance de l'Aulne, cette histoire forestière qui ressemble beaucoup à celle de Girancourt, près d'Épinal, étudiée par Hatt (¹), caractérise un faciès spécial palynologique de plaine.

GÉOLOGIE. — Nouvelles interprétations tectoniques dans la région située au Sud-Ouest de Draguignan (Var). Note de M. Guy Mennessier, transmise par M. Pierre Pruvost.

Les levers minutieux au 1/20000 de la région située au Sud-Ouest de Draguignan, entrepris sur les conseils de M. A. F. de Lapparent, m'ont conduit à un certain nombre de résultats tectoniques concernant les plissements de la couverture jurassique et du substratum triasique. Cette région a donné lieu à plusieurs interprétations, dont la dernière, datant de 1943 et due à L. Bertrand (1) n'a pas encore été discutée.

Les résultats peuvent se grouper de la manière suivante :

<sup>(1)</sup> Bull. Serv. Carte Géol. Als. Lorr., 4, 1937, p. 58-60.

<sup>(1)</sup> Bull. Carte Géol. France, nº 212, 44, 1943, p. 265-287.

Rapports tectoniques entre la couverture jurassique et le Muschelkalk. Indépendance directionnelle totale. — Les chevauchements et autres plissements de la couverture sont orientés W 10° N-E 10° S en moyenne; au contraire les plis du Muschelkalk s'orientent de manière variable, jusqu'à être Nord-Sud, coupant à angle droit les directions de la couverture. De plus, le Muschelkalk ne participe jamais aux chevauchements. Ces résultats sont en accord avec ceux bien établis par A.-F. de Lapparent (2).

Cependant le faisceau moyen de Flayosc-Tourtour, de direction aberrante, semble faire exception à la règle précédente. En effet, j'y ai décrit des anticlinaux accentués, au cœur desquels apparaissent des extrusions souvent très considérables de Muschelkalk. Celles-ci ont certainement joué un rôle déterminant dans la formation des plis de la couverture. Le faisceau de Flayosc-Tourtour paraît pouvoir s'interpréter comme une zone où les plissements propres du Muschelkalk se seraient répercutés dans la couverture jurassique.

Chevauchement de Salernes. — Le chevauchement de Salernes ne se termine pas à l'Ouest de Lorgues, ainsi que le démontre la présence de lambeaux de recouvrement déjà connus à la Meyère, lambeaux ne pouvant venir que du Sud, en l'absence de tout recouvrement à l'Ouest, à l'Est et au Nord de ce point.

Le Trias apparaissant sous le bord Sud du synclinal de Salernes ne chevauche pas sur ce dernier, contrairement à l'avis de L. Bertrand. En particulier, les prétendues « fenêtres de Garumnien » de Sainte-Foy, au travers du Keuper, n'existent pas; il s'agit seulement d'argiles roses du Keuper.

A.-F. de Lapparent avait admis l'existence d'un très court pli couché, dit de Lorgues, enraciné à ses extrémités, chevauchant sur le Jurassique de la colline de Saint-Ferréol. En fait, la colline de Saint-Ferréol présente une série normale, sans aucun recouvrement, ainsi que la colline de Saint-Bastian où se serait produit l'enracinement occidental du pli de Lorgues. Mais ces deux collines sont hachées de failles complexes. Certaines dispositions, que j'interprète comme des failles inverses, avaient naturellement pu faire penser à l'existence de recouvrement. Il me semble que l'hypothèse du pli couché de Lorgues doit être abandonnée.

Le chevauchement de Salernes ne se marque pas non plus à l'Est par un contact anormal, qui, d'après L. Bertrand, « semble vouloir être considéré comme la prolongation de l'enracinement de la série des Bessillons et Salernes ». De part et d'autre de ce contact présumé, jalonné par des brèches tectoniques, les plis du Muschelkalk ne se correspondent pas. Or, dans la région en question, les anticlinaux triasiques sont rigoureusement continus. Quant aux brèches, dont il sera parlé plus loin, elles ne s'alignent nullement le long du contact anormal supposé. Ici comme partout ailleurs, le Muschelkalk se montre complètement indépendant du chevauchement de Salernes.

<sup>(2)</sup> Ibid, no 198, 40, 1938.

Tout ce que l'on peut affirmer à l'heure actuelle, c'est la disparition vers l'Est, par érosion, du chevauchement de Salernes.

Caractères tectoniques de la partie orientale du synclinal de Salernes, Étirement d'ensemble de la série jurassique. - Le synclinal de Salernes présente dans toute sa partie orientale des étirements intenses, qui font reposer directement ou par l'intermédiaire de brèches tectoniques irrégulières de Bajocien et d'Hettangien, les dolomies broyées du Jurassique supérieur sur le Rhétien ou le Keuper. Ces étirements débutent progressivement d'Ouest en Est et du Sud vers le Nord. On les retrouve, atténués, dans le faisceau de Flayosc-Tourtour. A l'Est de la Florielle, de nombreux affleurements de Jurassique très étiré sont installés sur les sommets des coteaux qui bossellent la plaine de Keuper. Le démarrage progressif des étirements prouve qu'il ne s'agit pas de blocs éboulés (sauf certains, faciles à reconnaître comme ayant glissé le long des pentes, tels ceux du confluent de la Florielle avec le vallon de Saint-Jean). D'ailleurs, au Sud-Ouest de Flayosc, le Muschelkalk a pincé entre ces anticlinaux des bandes jurassiques pareillement étirées. Ces étirements suivant l'horizontale ne peuvent s'expliquer que par un glissement d'ensemble de la couverture, précédé d'un décollement sur le Rhétien et la Keuper. Ce glissement est d'ailleurs prouvé par le rabotage du fond de certains petits fossés tectoniques.

Zone failleuse de Lorgues. — Le synclinal de Salernes est accidenté par un système dense et complexe de failles, incomplètement décrit jusqu'ici. Les failles principales, sub-méridiennes, divisent le synclinal en trois compartiments, plissés indépendamment. Ces failles paraissent liées à des fractures du Muschelkalk. D'autres failles sont au contraire, soit Est-Ouest, soit dirigées obliquement à cette direction. Elles paraissent dues, au moins en majeure partie, au glissement de la couverture, dans des zones où celle-ci s'était affaiblie lors de ce même mouvement ou dans des zones d'extension.

En résumé, il convient de retenir trois résultats importants, qui sont : premièrement, l'indépendance tectonique, maintenant classique, du Muschelkalk et de la couverture jurassique, ici très nette. Deuxièmement, la disparition vers l'Est par érosion et non par enracinement périclinal du chevauchement de Salernes. Troisièmement, la présence d'étirements intenses dus à des glissements différentiels et celle de compartiments effondrés à fonds rabotés dans la série non chevauchante du synclinal de Salernes, prouvant un glissement d'ensemble de toute la couverture jurassique.

PÉTROGRAPHIE. — Sur la présence dans les Vosges d'un gisement de durbachite et sur l'origine de cette formation. Note de MM. JEAN JUNG et MAURICE CHENEVOY, présentée par M. Charles Jacob.

Les auteurs posent le problème de l'origine de la durbachite, roche à composition de syénite lamprophyrique intercalée dans les gneiss des Vosges et de la Forêt-Noire. Ils montrent qu'il s'agit d'un cas de basification de ces gneiss, dans l'auréole externe du granite.

Au cours d'un voyage effectué récemment dans la Forêt-Noire en compagnie de H. Schneiderhöhn, nous avons eu l'occasion de découvrir l'identité de formations connues dans les Vosges sous le nom de Gneiss œillés de Sainte-Croix-aux-Mines (¹) et des classiques syénites lamprophyriques, ou durbachites (²), du pays badois. Cette similitude est telle que les échantillons étudiés plus loin, et qui proviennent les uns de la vallée du Grand Rombach, prés de Sainte-Croix (Haut-Rhin), et les autres de la chapelle d'Ohlsbach (Forêt-Noire) ne sauraient être distingués les uns des autres.

Il s'agit de formations restées jusqu'ici énigmatiques, tenant des roches cristallophylliennes par leur faciès schisteux et œillé, et des roches éruptives par la singularité de leur composition. A l'échelle microscopique, on voit sur un fond dominant de biotite et de hornblende, de gros phénoblastes de microcline sodique et d'autres plus petits d'oligoclase (An<sup>25-30</sup>). On note, en outre, l'extrême rareté du quartz, ainsi que l'abondance de l'apatite et du sphène.

La composition quantitative de ces roches est montrée par le tableau ci-joint.

A. Durbachite de Sainte-Croix-aux-Mines (Haut-Rhin). Analyse nouvelle J. Patureau.

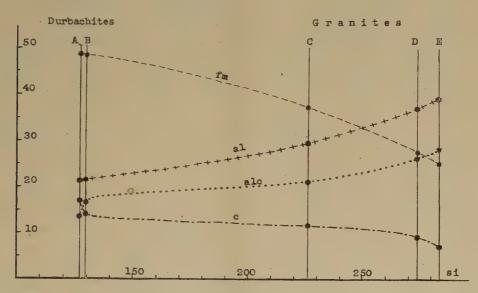
В.	Durbachite d'Ohlsbach	(Bade), Analys	e citée d'anrès	Sauer. 1803.
D.	Duibacinite a Onispacii	(Daue). Analys	e citée à apres	bauer, 1095.

	A.	В.		A.	В.
$SiO_2$	51,00	51,05	Hornblende	23,0	20,3
$Al_2O_3$	14,40	14,49	Biotite	29,1	24,0
$Fe_2O_3$	1,65	4,16.	Microline	20,2	35,8
FeO	6,20	4,37	Plagioclase	18,3	12,0
MgO	8,80	8,16	Quartz	3,9	o, r
Ca O	6,30	5,11	Apatite	2,2	1,4
Na <sub>2</sub> O	1,25	. 1,85	Sphène	1,2	2,6
$K_2O$	6,35	7,24	Ilménite	1,5	0,6
$P_2O_5\ldots$	1,20	. 0,71			ĺ
$TiO_2$	1,45	1,76	Si	127,4	129,5
MnO	0,11	anna.	Al	21,1	21,6
$H_2O$	r,65	1,05	Fm	48,8	48,2
			G	16,8	13,8
	100,35	99,94	Alc	13,2	16,3

<sup>(1)</sup> J. Jung, Mémoires Service Carte Géologique Alsace-Lorraine, 1908.

<sup>(2)</sup> A. SAUER, Mitteilungen Badische Geologische Landesanstalt, 1893.

La parenté de la durbachite des Vosges avec le granite dominant de la région (Granite des Crêtes) ne saurait être mise en doute. Non seulement on y trouve la même sorte de phénoblastes de microcline, et la même variété de hornblende, peu colorée, à petit angle d'extinction (17°), mais on sait aussi que le granite de Durbach passe progressivement, sur sa bordure, à des syénites ferro-magnésiennes. Les courbes de variations chimiques mettent en évidence la continuité de ces modifications.



A, durbachite de Sainte-Croix-aux-Mines; B, durbachite d'Ohlsbach; C, granite amphibolique des Crêtes (Vosges); D, granite à biotite (Vosges); E, granite à biotite de Durbach (Bade).

La question se posait cependant de savoir si la durbachite doit être regardée comme un faciès endomorphe du granite, ainsi que le pensent les géologues allemands, ou comme un produit de transformation chimique exogène des gneiss encaissants. La réponse est donnée par le gisement de Sainte-Croix, où la durbachite constitue une intercalation lenticulaire au sein de gneiss plagioclasiques indemnes de toute intrusion éruptive. On peut voir le passage du gneiss normal à la durbachite, par enrichissement progressif en mica, horblende et feldspath potassique.

Au total, la durbachite relève donc du cas de la métasomatose par désilication et basification, décrit par D.-L. Reynolds (3) comme étant le stade initial de la granitisation. Pétrographiquement, ce sont des espèces de migmatites, mais qui, à l'inverse des migmatites banales, se sont enrichies en minéraux ferro-magnésiens.

<sup>(3)</sup> D.-L. Reynolds, Quartery Journal, 102, 1946, p. 389.

OCÉANOGRAPHIE. — Influence du vent sur les courants superficiels de la baie de Nice. Note (\*) de M. VSEVOLOB ROMANOVSKY, présentée par M. Joseph Pérès.

Nous avons eu l'occasion, pendant les mois d'été de 1949 et 1950, de faire plus de 200 mesures de courants aux flotteurs dans la région s'étendant du cap Ferrat au cap d'Antibes. Les flotteurs constitués par des croisillons tendus de toile, étaient rigoureusement insensibles au vent. Ils étaient suivis par une embarcation permettant de faire le point à l'aide d'un cercle hydrographique et de connaître la trajectoire des flotteurs. Au cours de l'été 1950, la libre disposition de deux embarcations à moteur nous a permis de faire des mesures simultanées et de déterminer avec assez de précision la circulation marine dans la baie.

Entre le 20 et 28 août 1950, nous avons eu la chance d'avoir une semaine de beau temps avec calme plat, ce qui nous a permis de tracer les trajectoires des courants superficiels dans la baie.

Les travaux océanographiques, et en particulier ceux des Danois (¹) à la suite des expéditions du *Thor* et du *Dana* ont montré que, le long du littoral français de la Méditerranée, existait un courant général portant à l'Ouest. La présence de ce courant nous a été confirmée par les riverains et les pêcheurs.

Nos propres mesures, effectuées par beau temps, montrent que les courants longent le littoral d'Est en Ouest sans formation d'aucun tourbillon. La vitesse de ces courants est en moyenne de 25 à 30 cm/sec au large et de 10 à 15 cm/sec près du littoral.

Lorsque se met à souffler un vent des secteurs Ouest (entre Nord-Ouest et Sud-Ouest) appelé mistral dans la région, l'aspect de la circulation marine dans la baie se modifie totalement. Au Sud de Nice, apparaît un vaste tourbillon dont l'extension est fonction de la force et de la durée du vent. Ce tourbillon qui, à l'Est, semble ne pas dépasser le cap Ferrat peut, à l'Ouest s'étendre au delà de l'estuaire du Var. Nous avons pu d'ailleurs remarquer, après une période prolongée de mistral, l'arrivée, devant la plage de Nice, des eaux blanches (chargées de fins sédiments) provenant du Var.

A l'Est du cap d'Antibes, se place un autre tourbillon de moindre importance.

Pour des vents exceptionnellement violents et durables, les deux tourbillons peuvent se souder, formant ainsi un contre-courant, portant à l'Est, tout le long du littoral de la baie. La vitesse moyenne du contre-courant est de l'ordre de 17 cm/sec.

<sup>(\*)</sup> Séance du 19 février 1951.

<sup>(1)</sup> Report 1 (1912), of the Danish Oceanogr. Exp., 1908-1910, Copenhague.

Nos mesures ont également montré que, quelle que soit la violence du vent, le courant au large du cap d'Antibes porte toujours vers le Sud-Ouest. C'est dans cette région qu'il est le plus violent, atteignant 50 cm/sec. La vitesse moyenne est de 32 cm/sec.

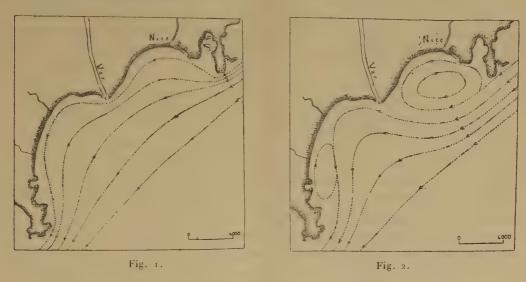


Fig. 1. — Représentation schématique de la circulation marine dans la baie de Nice en période de beau temps sans influence de vent.

Fig. 2. — Représentation schématique de la circulation marine dans la baie de Nice en période de mistral modéré. Il se forme deux tourbillons dont le plus étendu se trouve au Sud de la ville de Nice.

L'existence du tourbillon situé au Sud de Nice s'explique facilement. Le mistral est un vent qui souffle d'Ouest parallèlement au rivage, c'est donc un vent de reflux. Le courant de pente (²) qui en est la conséquence sera dirigé vers l'Est par un vent de Sud-Ouest qui est le plus fréquent. Le courant de dérive sera également dirigé vers l'Est. Ces deux courants tendent donc à s'ajouter, donnant naissance à un contre-courant portant vers l'Est le long du littoral. Le courant général au large étant toujours dirigé vers l'Ouest, l'existence du tourbillon s'explique facilement.

Un vent de 40 km/h peut donner naissance, s'il est suffisamment prolongé, à un courant résultant (courant de pente et courant de dérive) de 38 cm/sec. Si l'on considère que, par beau temps, le long du littoral, le courant, portant vers l'Ouest, a une vitesse de 10 à 12 cm/sec, l'effet du vent donnerait un contre-courant de 15 à 23 cm/sec, ce qui représente les vitesses réellement mesurées.

Les figures 1 et 2 donnent : la première, un schéma de la circulation par

<sup>(2)</sup> V. W. Ekman, Cons. intec. expl. mer Jour. du Cons., 3, 1928, p. 295-327.

beau temps, et la seconde, un schema théorique de la circulation superficielle pendant les périodes de vent du secteur Ouest.

Ainsi, dans le cas particulier de la baie de Nice, la théorie des courants dus

au vent trouve une excellente confirmation dans les mesures directes.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — Un nouvel enzyme d'adaptation : la cyanamidase. Note de M<sup>ne</sup> Yvonne Lamaire et M. Arthur Brunel, présentée par M. Raoul Combes.

Le Sterigmatocystis nigra, cultivé sur le milieu de G. Bertrand avec la cyanamide vraie comme source d'azote, est capable d'effectuer la synthèse de l'hydrolase correspondante : la cyanamidase.

Dans le sol, la cyanamide calcique subit une dégradation dont le terme ultime, l'ammoniaque, est utilisée par les végétaux supérieurs comme source d'azote. Les travaux de Kappen (¹), de Maze, Vila et Lemoigne (²) ont montré que certains microorganismes du sol réalisaient cette dégradation; toutefois, le mécanisme intime de ce phénomène est inconnu. Afin d'élucider par quels processus la cyanamide est transformée et utilisée, nous nous sommes adressés au Sterigmatocystis nigra Cram., organisme hétérotrophe capable de se développer en empruntant l'azote à des composés organiques de fonctions très diverses (³).

Si l'on cultive le Sterigmatocystis nigra sur le milieu de G. Bertrand normal, on constate que le mycélium obtenu ne dégrade pas la cyanamide. Si dans le milieu de G. Bertrand on remplace l'azote apporté par les sels ammoniacaux et les nitrates par une quantité équivalente d'azote fournie par une solution de cyanamide vraie, le champignon ne se développe plus. Par contre, si la concentration en cyanamide correspond en azote au cinquième de la teneur normale, le Sterigmatocystis nigra donne un mycélium dont les propriétés physiologiques sont profondément modifiées.

Action sur la cyanamide vraie du mycélium de Sterigmatocystis nigra obtenu sur le milieu de G. Bertrand avec la cyanamide. — L'hydrolyse chimique de la cyanamide conduisant à l'urée, nous nous sommes demandé si le S. nigra était capable de réaliser cette hydrolyse par voie enzymatique?

On fait agir à pH 7,3 et à 39° sur 20° d'une solution de cyanamide vraie M/200, obtenue par décomposition quantitative de la cyanamide argentique par l'acide chlorhydrique, 0°,2 du mycélium récolté après 40 heures de culture à 33°, lavé à l'eau distillée, essoré, séché dans le vide sur chlorure de calcium et réduit en poudre. Après 15 minutes d'action, la cyanamide ne peut

(2) Comptes rendus, 169, 1919, p. 921.

<sup>(1)</sup> Chem. Zentralblatt, 11, 1903, p. 1884; 1, 1910, p. 1626.

<sup>(3)</sup> Brunel, Bull. Soc. Chim. biol., 21, 1939, p. 388-406.

plus être caractérisée par le précipité jaune de cyanamide argentique qu'elle donne avec le nitrate d'argent ammoniacal. Après ce même temps, la recherche de l'urée dans le milieu par précipitation à l'aide du xanthydrol est positive. On obtient le même résultat en utilisant non pas directement la poudre de mycélium mais une macération au 1/20 faite à pH 7,3. La même expérience réalisée avec la macération préalablement portée au bain-marie bouillant pendant 45 minutes montre que la cyanamide n'est pas détruite, et l'urée ne peut être mise en évidence.

Dans certaines conditions le Sterigmatocystis nigra est donc capable d'utiliser la cyanamide comme source d'azote pour l'élaboration des constituants de son mycélium. Par voie enzymatique la cyanamide est dans une première phase hydrolysée en urée sous l'influence d'un nouveau catalyseur biochimique d'adaptation : la cyanamidase.

Si l'on poursuit les expériences en recherchant l'urée non plus après 15 minutes à 39°, mais après 24 heures, on constate alors l'absence de précipitation de xanthylurée; par contre, la recherche de l'ammoniaque est positive. Le Sterigmatocystis nigra, cultivé sur le milieu de G. Bertrand avec la cyanamide, renferme de l'uréase, enzyme de constitution bien connue.

La dégradation enzymatique de la cyanamide conduit donc à l'ammoniaque avec l'urée comme terme intermédiaire

$$CN_2H_2 \xrightarrow{\text{cyanamidase}} OC \stackrel{NH_2}{\underset{NH_2}{\bigvee}} \xrightarrow{\text{uréase}} CO_2 + 2NH_3$$

et il est raisonnable de penser que les espèces banales rencontrées dans le sol, qui possèdent la propriété d'hydrolyser la cyanamide: B. cloacæ, B. prodigiosus, espèces du groupe de B. subtilis, Penicillium glaucum, etc., empruntent la même voie que le Sterigmatocystis nigra.

La cyanamidase vient s'ajouter aux nombreux enzymes d'adaptation : allantoïcase, oxaluricase, parabanase (3), que le *Sterigmatocystis nigra* est capable de synthétiser quand on lui fournit le substrat spécifique comme source d'azote.

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Action mitostatique de la diéthylmalonylurée (véronal) chez l'Allium Cepa L. Note (\*) de M. Guy Deysson et M<sup>110</sup> ALICE ROLLEN, présentée par M. René Souèges.

On peut provoquer avec le véronal la cessation complète de l'activité mitotique (action mitostatique), suivie d'une reprise des cinèses si l'on arrête le traitement. Des concentrations faibles permettent d'observer une dissociation de l'action exercée et de mettre en évidence une accoutumance temporaire des cellules au toxique.

Dans une Note récente (1) nous avons décrit les différentes anomalies mito-

<sup>(\*)</sup> Séance du 19 février 1951.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 232, 1951, p. 548.

tiques que l'on peut obtenir chez l'Allium Cepa, sous l'influence du véronal : troubles mitoclasiques caractérisés surtout par une inhibition du cloisonnement cellulaire d'une part, fragmentations de chromosomes, qui apparaissent dans certaines conditions, après cessation du traitement, d'autre part. Nous avions en même temps signalé que le véronal exerce une forte action mitodépressive et même, parfois, mitostatique. Ce sont les particularités de cette action que nous allons décrire ici.

ro Concentrations de 0,75 et 0,50 %. — Ces concentrations provoquent, dès les premières heures, une importante diminution du nombre des cinèses et cette action mitodépressive s'accompagne d'une modification des proportions des différents stades de la mitose : augmentation considérable de la proportion des prophases, disparition presque complète des méta et anaphases. Avec la concentration de 0,75 %, par exemple, on a dénombré, après quatre heures de traitement, 921 cinèses dont 727 prophases (79 %) dans un méristème et 779 cinèses dont 688 prophases (88%) dans un autre. Après huit heures, il ne reste que 54 cinèses dont 40 prophases dans un méristème, 46 dont 40 prophases dans un autre. Enfin, après douze heures, les très rares figures mitotiques qui persistent sont toutes des prophases qui sont évidemment arrêtées dans leur évolution (20 dans un méristème, 19 dans un autre). A ce moment, si l'on interrompt le traitement et si l'on reporte les bulbes sur du liquide de Knop au demi, on observe une reprise de l'activité mitotique et de l'allongement des racines.

La concentration de 0,50 % exerce une action analogue; les cinèses sont devenues très rares après 12 heures de traitement (66 dans un méristème, dont 63 prophases, 65 dans un autre, dont 52 prophases); on n'en rencontre plus après 24 heures. La cessation du traitement, à ce moment, permet encore d'observer la reprise de la croissance après formation d'une petite intumescence, et la réapparition de nombreuses cinèses normales.

2º Concentration de 0,30 %. — L'action mitodépressive est déjà nette après 4 heures de traitement; elle devient intense au bout de 24 heures et aboutit à la disparition presque complète des images cinétiques (8 cinèses en tout, dans un méristème, 4 dans un autre, 13 dans un troisième).

Mais si l'on continue à observer ces racines, toujours placées dans la solution de véronal à 0,30 %, on assiste à une reprise assez importante de l'activité mitotique : après 36 heures, par exemple, les index mitotiques sont d'environ 50 % (46,3 dans un méristème, ce qui correspond à 776 cinèses en tout, 58,8 dans un autre); ces index sont cependant nettement inférieurs à ceux des témoins correspondants (73 et 81,6 %). Ultérieurement, la proportion des cinèses diminue de nouveau, mais beaucoup plus lentement que la première fois. Nous avons effectué des examens après 48 heures, 72 heures, 96 heures, 5 jours; on observe toujours quelques anomalies mitotiques; l'allongement des racines reste faible : 1 à 2 mm par jour contre 15 à 20 mm chez les racines témoins; il n'y a jamais de tuméfaction.

Enfin, le sixième jour, les images cinétiques disparaissent complètement, les dernières figures observées étant des prophases et des télophases; la reprise de la croissance après cessation du traitement est alors impossible : les cellules sont mortes.

3º Concentration de 0,20 %. — On assiste ici au même phénomène d'adaptation qu'avec la concentration précédente. L'action mitodépressive est très forte au cours des deux premiers jours, puis on observe une reprise de la croissance qui reste cependant plus faible que chez les témoins, et la réapparition d'assez nombreuses cinèses qui persistent encore au bout de six jours.

Le véronal provoque donc, dans des conditions convenables, la cessation complète de l'activité mitotique dans les méristèmes radiculaires (action mitostatique). Cette action peut être suivie d'une reprise des mitoses si l'on reporte les racines sur milieu privé de véronal.

Pour des concentrations inférieures à 0,50 %, on assiste à une très intéressante dissociation de l'action exercée: à l'action mitodépressive initiale, succède une reprise temporaire de l'activité mitotique, suivie d'une nouvelle diminution de celle-ci, puis de la disparition complète de toute image mitotique, cette fois dans des conditions léthales. Ces phénomènes, dont nous avons vérifié la réalité à plusieurs reprises, sont actuellement assez difficiles à interpréter. On est en droit de penser que les deux actions mitodépressives observées successivement sont dues à des causcs différentes. La première pourrait correspondre à une action chimique spécifique, peut-être au blocage du métabolisme des acides nucléiques par substitution du barbiturique à l'uracile, suivant l'hypothèse déjà émise (²), (³). Puis une certaine accoutumance se manifesterait, analogue à celle qui a été mise en évidence par J. Verne (⁴) dans les cultures de tissus animaux soumis à diverses substances. Enfin apparaîtraient d'autres phénomènes toxiques plus généraux, de nature inconnue, entraînant une nouvelle chute de l'activité mitotique, irréversible cette fois.

GÉNÉTIQUE. — Sur la méiose de quelques hybrides d'Iris. II. Hybrides Pogoniris nains. Note de M. Marc Simoner, présentée par M. Louis Blaringhem.

Des hybrides « numériques et « structuraux » existent chez les *Pogoniris* nains. A la méiose, des anomalies de la conjugaison sont présentes (univalents, tétravalents, multivalents) et des homologies chromosomiques entre espèces parentes ont été observées. La conjugaison autosyndétique de tous les chromosomes de l'1. pumila est à nouveau notée chez *I. chamæiris* × pumila et chez l'1. pumila × mellita, ainsi que celle de quelques éléments chamæiris.

Les Pogoniris nains sont caractérisés par une série polyploïde multiple de 4: n=8 (I. attica, pseudopumila) n=12 (mellita, Reichenbachi), n=16 (pumila), n=20 (chameiris) et n=24 (balkana), les I. pumila et balkana étant autopolyploïdes, ou se comportant comme tels, des I. attica et Reichenbachi auxquels on les rapporte. Quelques hybrides sont connus (1). Ainsi, I. chameiris a été uni à toutes les autres espèces, l'I. pumila aux I. attica, mellita et l'I. attica à l'I. mellita. Seuls, les I. chameiris  $\times$  balkana, attica  $\times$  mellita et

<sup>(2)</sup> D. Woons, Nature, 148, 1941, p. 758.

<sup>(3)</sup> J. Brachet, C. R. Soc. Biol., 139, 1945, p. 782.

<sup>(4)</sup> Acta. anat., 4, 1947, p. 282.

<sup>(1)</sup> Ann. Sci. Nat. Bot., 16, 1934, p. 305; Comptes rendus, 202, 1936, p. 1094.

pumila zattica n'ont pas encore fleuri; leur comportement méiotique ne sera

donc pas étudié dans la présente Note.

L'1. pumila  $\times$  mellita à 2n = 28 (16 + 12) montre à la première division réductionnelle des univalents, des bivalents, quelques trivalents et 1 tétravalent dans 1 cellule; soit une moyenne, par cellule de 11,4 univalents, 7,4 bivalents, 0,6 trivalent et 0,01 tétravalent, c'est-à-dire 16,6 éléments conjugués pour 8,0 configurations chromosomiques.

Les I. chamæiris  $\times$  attica et chamæiris  $\times$  pseudopumila également à 2n = 28(20 + 8) présentent aussi ces éléments irréguliers de la méiose, mais en plus chez le premier, dans quatre cellules il y a 1 pentavalent et 1 hexavalent dans une autre; soit respectivement, en moyenne, par cellule: 10,1 et 11,1 univalents, 6,2 et 6,4 bivalents, 1,6 et 1,3 trivalent, 0,1 et 0,01 tétravalent, 0,04 pentavalent et 0,01 hexavalent; c'est-à-dire 17,8 et 16,7 éléments conjugués pour 8,0 et 7,7 configurations.

L'I. chamæiris  $\times$  pumila à 2n = 36 (20 + 16) a également ces mêmes caractéristiques méiotiques, c'est-à-dire par cellule, une moyenne de 13,0 univalents, 9,1 bivalents, 1,5 trivalent et 0,07 tétravalent, soit 22,9 éléments conjugués

pour 10,8 configurations.

Mais chez les *I. chamæiris*  $\times$  *mellita* et *chamæiris*  $\times$  *Reichenbachi* à 2n = 32 (20 + 12) on ne trouve que des univalents, des bivalents et des trivalents, soit respectivement, en moyenne, par cellule 8,6 et 10,0 univalents, 9,7 et 9,5 bivalents et 1,3 et 1,0 trivalent, c'est-à-dire 23,3 et 22,0 éléments conjugués pour 11,0 et 10,5 configurations.

De ces diverses analyses, il ressort que dans les hybrides réalisés avec l'1. chamæiris, dont le degré de polyploïdie est plus élevé que celui des autres géniteurs en compétition, il existe en commun des stocks ou partie de stocks de chromosomes homologues, ce qui pourrait indiquer leur communauté d'origine.

Ainsi, les chromosomes des *I. attica* et pseudopumila (n=8), des *I. mellita* et Reichenbachi (n=12) trouvent un nombre sensiblement égal d'homologues dans la garniture chromosomique de l'I. chameiris (n=20), la plus grande fréquence des configurations étant 8 chez les hybrides à 2n=28 et 11 chez ceux à 2n=32. Rien ne permet encore de préciser les autres relations chromosomiques possibles, mais l'étude ultérieure de l'I. attica  $\times$  mellita à 2n=20 (8+12) aidera à définir les affinités génômiques existant entre espèces à n=8 et n=12.

Tout autre est le comportement des 16 chromosomes pumila qui ne trouvent pas cette forte homologie parmi les 20 éléments chamæiris, puisque chez l'I. chamæiris  $\times$  pumila à 2n = 36 il n'y a que 10,8 configurations au lieu de 16. Or, dans cet hybride ce ne sont plus deux mais trois stocks de huit chromosomes qui ont de l'affinité; en effet, d'une part l'I. pumila est autopolyploïde de l'I. pumila et d'autre part, les huit chromosomes attica trouvent

à peu près autant d'homologues chez les éléments chamæiris. Dans cette éventualité huit configurations par cellule devraient exister avec une forte proportion de trivalents. Or, le maximum de fréquence des configurations est à 11 (40% des cellules) et le nombre des trivalents est le même chez les 1. chamæiris  $\times$  pumila et chamæiris  $\times$  attica. L'1. pumila  $\times$  attica à 2n = 24(16 + 8), uniquement constitué de ces trois stocks de huit chromosomes, doit avoir une méiose susceptible de préciser dans l'avenir ce comportement qu'il faut sans doute rapporter, pour l'1. chamæiris  $\times$  pumila, à un cas de « differential affinity » dans lequel une conjugaison autosyndétique des chromosomes pumila serait prévalente, les éléments chamæiris, présumés homologues des chromosomes attica, restant non appariés; soit formation de huit bivalents. Il y aurait en outre deux ou trois configurations surnuméraires de source chamæiris dont l'existence a déjà été signalée chez d'autres hybrides (²).

D'ailleurs tous les hybrides de l'I. chamæiris ont une forte proportion de trivalents; outre l'autosyndèse, des chromosomes chamæiris peuvent donc s'unir à ceux de l'autre espèce parente. Ces formations multivalentes proviennent vraisemblablement de la nature polyploïde des géniteurs en présence; mais des modifications « structurales » d'ordre chromosomique doivent également intervenir comme semble l'indiquer la présence de configurations hétéromorphiques.

Chez l'1. pumila  $\times$  mellita, les 12 chromosomes mellita ne trouvent pas, eux non plus, un nombre égal d'homologues parmi les 16 chromosomes pumila. La présence moyenne de huit configurations pour 16,4 éléments conjugués, la conjugaison la plus fréquente étant  $8_{14}+12_{1}$  (dans 40% des cellules), confirme à nouveau la possibilité d'une union autosyndétique pumila, déjà découverte chez l'1. pumila  $\times$  macrantha (3), ayant pour corollaire l'asyndèse que les chromosomes mellita auraient entre eux.

GÉNÉTIQUE. — Contribution à l'étude des tumeurs observées sur certains hybrides de Nicotiana. Note de MM. Henri Hitier et Camille Izard, présentée par M. Louis Blaringhem.

Certains hybrides de Nicotiana présentent la particularité de former de façon régulière des tumeurs sur leurs organes végétatifs : le plus typique est sans aucun doute N. glauca Grah.  $(n=12) \times N$ . Langsdorffii Weinm. (n=9) qui porte de nombreuses tumeurs sur ses racines, tiges et feuilles. Cet hybride dont la stérilité totale s'explique par un comporte-

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 231, 1950, p. 1247.

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, 231, 1950, p. 1158.

ment rigoureusement asyndétique des chromosomes, présente le même phénomène après redoublement chromosomique; sous la forme amphidiploïde, il transmet ses particularités néoplasiques à sa descendance. Le sesquidiploïde (N. glauca × N. Langsdorffii) × N. Langsdorffii porte également des excroissances, mais celles-ci sont moins accusées. D'autres hybrides présentent aussi des tumeurs du même genre, notamment N. suaveolens Lehm.  $(n=16) \times N$ . Langsdorffii et N. paniculata L.  $(n=12) \times N$ . Langsdorffii. Tous deux sont également asyndétiques et sont caractérisés par une méiose très irrégulière qui explique leur stérilité totale (nombreux retardataires aux anaphases, phénomène de caténation, ponts chromosomiques). En dehors de ces hybrides, où tous les sujets présentent à peu près les mêmes caractères, nous avons pu observer des néoplasmes, mais de façon moins constante, chez N. rustica L.  $(n = 24) \times N$ . Sanderae Hort. (n = 9)et N. glauca x N. longiflora Cav., ainsi que chez l'amphidiploïde de ce dernier (n = 10). Nous avons noté aussi des tumeurs de faibles dimensions, limitées à l'appareil radiculaire, chez N. glutinosa L.  $(n = 12) \times N$ . glauca et N. Bigelovii Wats.  $(n = 24) \times N$ . glauca. Des divers hybrides polygénomiques que nous avons observés à l'Institut de Bergerac, seuls portent des tumeurs N. rustica  $\times$  (N. suaveolens  $\times$  N. Sanderae) que nous avons signalées dans une précédente Note ( $^{\circ}$ ), et quelques plantes de N. glauca  $\times$  (N.  $Langsdorffii \times N. Sanderae$ ).

D'une façon générale, les néoplasmes apparaissent tardivement, pendant et après la floraison. Nous avons cependant rencontré des tumeurs radiculaires chez des jeunes plants encore sur semis dans le cas de N. glauca  $\times N$ . Langsdoiffii. De plus, la formation des tumeurs variant d'une année à l'autre, nous devons supposer une action considérable des conditions de nutrition. De même, chez les amphidiploïdes, le phénomène est généralement moins accusé que chez les hybrides normaux, sans doute par suite de l'utilisation d'une partie des réserves pour la formation des graines. Quoi qu'il en soit, l'aptitude à former des tumeurs est un caractère d'ordre génétique, qui se transmet héréditairement chez les plantes fertiles (N. glauca × N. Langsdorffii amphidiploïde par exemple). Cependant, ce caractère apparaît chez des hybrides alors qu'il ne se manifeste pas chez les parents. Seul N. glauca présente parfois une légère tendance à la tumorisation sur les racines et les rameaux en fin de végétation. Pour expliquer la genèse des néoplasmes, Whitaker (2), dans le cas de N. glauca × N. Langsdorffii, met en cause des troubles cytoplasmiques provoqués par les chromosomes de N. Langsdorffii dans le cytoplasme de N. glauca. D'une façon générale, les espèces du groupe Alata (N. Alata, N. Langsdorffii, N. San-

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 230, 1950, p. 1308.

<sup>(2)</sup> Journ. Arn. arb., 15, 1934, p. 144-153.

derae) donneraient, d'après lui, des hybrides à tumeurs en les croisant avec N. glauca ou N. paniculata, lorsque ces derniers sont pris comme parents femelles. On s'explique mal, dans ce cas, les néoplasmes radiculaires de l'hybride N. Bigelovii  $\times$  N. glauca où N. glauca est le parent mâle et où N. Bigelovii n'a que de lointaines affinités avec le groupe Alata. On ne s'explique pas davantage le comportement de l'hybride N. suaveolens  $\times$  N. Langsdorffii qui ne possède aucun des génômes N. glauca ou N. paniculata. Dans l'état actuel de la question, il nous est impossible de formuler une hypothèse valable quant à l'origine génétique des néoplasmes sans quitter le domaine des faits bien établis.

En ce qui concerne l'histogénèse et la cytologie des néoplasmes, dans le cas particulier de l'hybride N. glauca × N. Langsdorffii, les recherches en cours montrent quelques faits intéressants. D'une façon générale, ces tumeurs possèdent un grand nombre de plages ou d'îlots méristématiques très souvent localisés à la périphérie. La vascularisation est faible et les éléments provasculaires se différencient très peu. Kostoff (\*) avait noté comme particularité, un grand nombre de nucléoles dans les noyaux, mais en étudiant les méristèmes, nous n'avons pas remarqué qu'il était supérieur au nombre habituel (1, 2 ou 3). Les mitoses des tissus tumoraux présentent certaines anomalies telles que ponts et fragments chromosomiques. Nous avons, en oufre, observé la persistance des nucléoles dans certaines cellules en métaphase avancée. Ce phénomène, très rare il est vrai, n'a jamais été signalé, à notre connaissance, chez les Nicotiana. La structure des novaux en intercinèse se caractérise par un nombre élevé de chromocentres, dont certains occupent une position périphérique. L'activité cinétique étant très forte, nous supposons que ces éléments résultent d'une catachromase incomplète qui n'aboutit plus à la déspiralisation normale des chromonemas. Les noyaux néoplasiques diffèrent donc de ceux des parents de l'hybride, qui ont une structure réticulofilamenteuse, avec quelques chromocentres seulement.

PHYSIOLOGIE. — Le rôle de l'innervation extrinsèque du cœur sur l'activité de l'organe chez l'Escargot (Helix Pomatia) en hibernation. Note de MM. Antoine Jullien et Jean Ripplinger, présentée par M. Léon Binet.

Des opinions divergentes ont été émises sur la nature fonctionnelle de l'innervation extrinsèque du cœur chez l'Escargot. Pour Foster et Dew-Smith (1), il n'existe ni nerfs modérateurs ni nerfs accélérateurs;

<sup>(3)</sup> Cytogenetics of the genus Nicotiana, Sofia 1941-43, p. 615.

<sup>(1)</sup> Arch. f. mikr. Anat., 14, 1877, p. 317.

Ranson (2) et Yung, par contre, constatent, chez cette forme, la présence de nerfs modérateurs; pour Carlson (3) il y aurait des fibres modératrices et accélératrices.

Par des observations antérieures dont nous avons rendu compte (4), nous avons personnellement montré que l'excitation du nerf cardiaque produisait, au printemps et en été, un effet de type vagal; l'arrêt du cœur en diastole : et nous avons apporté un certain nombre d'arguments expérimentaux peu en faveur d'une médiation cholinergique chez les Mollusques Pulmonés.

Au cours de ces mois d'hiver, nous avons recherché dans quelle mesure ces modifications de l'automatisme cardiaque, enregistrées pendant la belle saison, étaient maintenues. Nos essais ont porté sur des escargots bouchés, réchauffés avant leur utilisation, mais restant néanmoins épiphragmés. Nous avons opéré sur le cœur in situ; le ventricule est monté sur une canule de Straub, serrée sur le sillon auriculo-ventriculaire. De ce fait, pourront seuls, être efficaces, les filets nerveux pénétrant dans le myocarde par la région de l'aorte. La solution physiologique de base était constituée par un liquide du type Ringer à trois cations (Na, K et Ca); les milieux contenant, en plus, du magnésium, se révèlent défavorables.

Avec un tel dispositif, l'organe est placé dans les conditions les meilleures et l'on enregistre le plus généralement un tracé d'emblée très régulier, ample, rapide (fig.; tracé I, à gauche). Sur ces cœurs, l'excitation du nerf cardiaque détermine, comme action principale, un renforcement très marqué de l'amplitude des contractions (partie I de la figure), avec, parfois, un léger effet chronotrope positif. L'effet inotrope positif est accompagné d'une hausse simultanée des deux tonus, plus marquée pour le tonus systolique ou seulement de l'élévation de celui-ci. L'excitation étant poursuivie, le myocarde se relâche progressivement, mais avec maintien de l'effet inotrope qui persiste longtemps après la cessation de l'excitation. Très souvent, ces actions sont précédées par une hausse considérable des deux tonus, de courte durée, qui s'inscrit en forme de clocher et qui suit immédiatement le début de l'excitation (fig. en I).

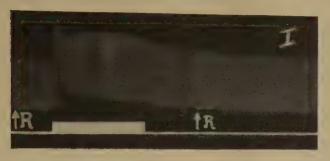
De telles modifications de l'automatisme cardiaque rappellent celles qui sont déclenchées, chez les Vertébrés, par l'excitation des nerfs sympathiques. Il apparaît donc, et nos résultats ont une valeur statistique puisque nous les avons retrouvés toujours identiques dans une quarantaine d'expériences, que l'innervation extrinsèque du cœur chez Helix pomatia agit dans un sens « sympathique » pendant l'hibernation et dans un « sens vagal » au cours de la vie libre.

<sup>(2)</sup> Journ. of Physiol., 5, 1885, p. 261.

<sup>(3)</sup> Amer. Journ. Physiol., 14, 1905. p. 16.

<sup>(\*)</sup> A. Bonnet et A. Jullien, C. R. Soc. Biol., 134, 1940, p. 135.

Les résultats enregistrés sont-ils liés à l'intervention de médiateurs tels que la sympathine-adrénaline ou l'acétylcholine qui seraient libérées par l'excitation, soit isolément, soit simultanément, en proportions variables.





En I, à gauche : rythme normal (R), puis excitation du nerf cardiaque. — En II, à gauche : Ringer (R); à droite : action d'un perfusat (P),

Une série d'expériences que nous avons réalisées pour fournir les éléments d'une réponse à cette question montre que:

- 1° les perfusats ne contiennent pas trace d'une substance équivalente à l'acétylcholine;
- 2° utilisés frais, ils élèvent le tonus systolique (fig. en II, P); ils sont doués de propriétés inotropes positives que, même conservés sans précautions spéciales, ils manifestent encore, pour la plupart, après plusieurs jours;
- 3° les effets de concentrations variables d'adrénaline ne sont pas superposables à ceux succédant à l'excitation du nerf;
  - 4° l'ergotamine ne lève pas l'action du nerf cardiaque;
  - 5° la cocaïne n'a pas d'effet sensibilisateur.

De ces constatations, il paraît résulter que l'excitation du nerf cardiaque ne se ramène pas à la libération d'un médiateur chimique; peut-être correspond-elle à des remaniements dans la répartition des ions à l'intérieur du myocarde et au passage de certains d'entre eux dans le perfusat, comme semblent l'indiquer la persistance de l'effet inotrope positif après la cessation de l'excitation et l'action inotrope positive de perfusats vieillis, ce qui exclut la mise en jeu de substances organiques, fragiles et, sans doute, détruites après un court délai.

En résumé, chez Helix pomatia, le nerf cardiaque, pendant l'hibernation, se comporte comme un nerf sympathique; il exerce des actions surtout inotrope et tonotrope positives qui ne sont pas augmentées par la cocaïne, ni levées par l'ergotamine, ni semblables à celles de l'adrénaline; aucun argument ne permet de considérer les fibres responsables de ces effets comme adrénergiques.

CYTOLOGIE. — La spermiogenèse du Lithobius calcaratus C. Koch (Myriapode Chilopode). Note (\*) de M<sup>nes</sup> Odette Tuzet et Jehanne-Françoise Manier, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On est encore mal documenté sur la biologie des Chilopodes. Par exemple, on ignore leurs mœurs sexuelles. Nous pensons que chez le Lithobius calcaratus, l'union des sexes se fait lorsque l'ovaire est au début de son évolution. Le mâle montre deux longs testicules filamenteux et quatre glandes accessoires en forme de feuille, deux grandes et deux petites. L'ovaire est impair et possède les mêmes glandes accessoires que les testicules, avec en outre, deux réceptacles séminaux. Ceux-ci sont déjà pleins de faisceaux de spermatozoïdes quand l'ovaire ne contient que de très petits ovocytes. Les spermatozoïdes restent dans ce réceptacle pendant toute l'évolution des ovocytes. La spermatogenèse des Chilopodes a été étudiée par plusieurs observateurs qui ont décrit l'évolution de la chromatine, la présence et le mode de formation de deux catégories de spermatozoïdes de taille différente ainsi que la présence dans le protoplasme de filaments ergastoplasmiques | Prenant (1887-1888-1892), Meves (1901), Meves et Korff (1901), P. Bouin et M. Bouin (1899-1901-1902-1903), P. Bouin (1900-1901-1903-1905-1922-1925-1934), Bouin et Collin (1901), Collin (1901), Blackmann (1901-1903-1905-1910), Medes (1905), Aron (1920), Golanski (1929-1932)]. Enfin l'évolution des composants cytoplasmiques pendant la spermatogenèse a été étudiée par Nath (1925).

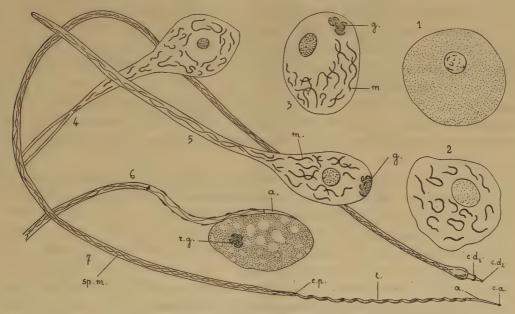
Nous ne parlerons ici que de la spermiogenèse du Lithobius calcaratus. Les spermatides sont de grosses cellules arrondies de 40<sup>µ</sup> environ de diamètre. Leur petit noyau (10<sup>µ</sup>) montre de la chromatine en grains irréguliers colorables par la fuchsine, après hydrolyse (Feulgen) (fig. 1). Les mitochondries, mises en évidence par l'Altmann, sont éparses dans le protoplasme mais manquent autour du noyau. Elles sont en forme de chondriocontes (fig. 2), provenant de l'accolement des mitochondries granuleuses des spermatocytes aux filaments ergastoplasmiques qui existent ici dans le protoplasme comme chez les autres Chilopodes. Cependant, certains de ces filaments persistent encore sans revêtement mitochondrial. Les filaments mitochondriaux deviennent de plus en plus nombreux et semblent pouvoir se multiplier in situ. Plusieurs dictyosomes en écailles représentent l'appareil de Golgi (fig. 3).

La spermatide s'allonge; les mitochondries filamenteuses quittent peu à peu le voisinage du noyau et se portent dans la partie postérieure effilée où elles forment d'abord deux filaments parallèles (fg. 4) qui deviendront ensuite spiralés et s'enrouleront l'un avec l'autre en spirales lâches. Les dictyosomes

<sup>(\*)</sup> Séance du 12 sévrier 1951.

se portent vers le pôle antérieur du noyau (fig. 5) et nous avons vu, dans quelques cas, un granule proacrosomien, prélude de la sécrétion de l'acrosome.

Le noyau s'allonge pour former la tête qui sera coiffée par l'acrosome (fig. 6). Cette tête est accolée au protoplasme résiduel qui est devenu vacuolaire et dans lequel se voit le reliquat de Golgi. L'acrosome est effilé; la tête montre à sa surface des épaississements tégosomiens. Elle est traversée de part en part par le filament intranucléaire. A sa base est le centrosome le plus proche aplati; le segment intermédiaire avec la double spire mitochondriale vient ensuite.



Spermiogenèse du *Lithobius calcaratus* C. Koch. 1, Bouin, Feulgen; 2-4, Champy, Altmann; 3-5-6-7, Champy, hématoxyline de Heidenhain.

Dans les spermatides âgées (fig. 7), la tête s'allonge et s'enroule en spirale; on n'y voit plus ni filament intranucléaire ni tégosomes; son aspect est homogène. A son extrémité antérieure, l'acrosome hyalin, montre le centrosome antérieur, tandis qu'à la base de la tête le centrosome le plus proche est bien visible. Puis vient le long segment intermédiaire contenant la double spire mitochondriale. Sa partie terminale renslée montre un prolongement conique hyalin avec le centrosome distal dédoublé en un centrosome annulaire, suivi à quelque distance d'un centrosome granulaire (fig. 7). On ne voit aucun flagelle caudal. Les spermatides s'allongent encore et deviennent, sans qu'il y ait d'autres changements de structure, les spermatozoïdes, qui forment des faisceaux englués dans une sorte de gelée blanchâtre provenant de la fonte des cytoplasmes résiduels vacuolisés.

Comme chez les autres Chilopodes, nous avons observé deux catégories de spermatozoïdes de structure identiques mais différents par la taille. Les

plus gros ont une tête de 80<sup>11</sup> de long sur 1<sup>12</sup> d'épaisseur; leur segment intermédiaire qui a plus de 10 fois la longueur de la tête peut avoir une largeur de 2 à 3<sup>12</sup>. Les petits spermatozoïdes sont environ la moitié des premiers.

ZOOLOGIE. — Un nouveau mode de développement chez un Mermithidæ (Nematoda). Note de M. Albert Couturier, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les sondages effectués en septembre 1950 à partir de lieux de concentration du Hanneton commun (*Melolontha melolontha* L.) en vue de déterminer la répartition des Vers blancs dans le sol ont amené la découverte à Traubach, près de Dannemarie (Haut-Rhin), d'un type nouveau et remarquable de *Mermis* parasites des *Melolonthinæ* (Coléopt. Scarab.).

Au lieu de se développer à l'intérieur de l'hôte dans lequel il peut circuler librement, comme c'est le cas de tous les Mermithidæ actuellement connus, ce Nématode se trouve enfermé dans une poche située dans la cavité générale du

Ver blanc (1).

A l'époque des récoltes et des dissections, le Mermis était presque arrivé à son complet développement. La poche atteignait des dimensions voisines de celles des larves hôtes (16mm de long, 6 à 8mm de diamètre); ses parois fines et transparentes laissaient voir le Nématode plusieurs fois enroulé sur lui-même et baignant dans un liquide où se trouvaient en suspension des débris cellulaires ou des fragments de tissus blanchâtres (fig. 1). Cette poche se prolongeait fréquemment par un long et fin pédicelle qui, traversant le corps adipeux, allait s'insérer en un point qu'il n'a pas été toujours facile de préciser. Le pédicelle aboutissait plusieurs fois à des amas cellulaires de la couche sous-épidermique; dans d'autres cas, il semblait être en rapport avec les parois du tube digestif (œsophage, estomac).

Quelques cas aberrants nous permettent de concevoir dès à présent l'origine de cette poche. Celle-ci, en effet, se présente parfois sous forme d'un kyste ouvert à parois épaisses contenant le Nématode qui s'est dégagé en partie en déchirant le côté le plus mince. La larvule du *Mermis* a probablement été isolée peu après sa pénétration dans l'hôte au niveau de la couche sous-épidermique ou des parois du tube digestif. Un tissu néoformé enfermerait complètement le Nématode (quelques restes témoins subsistent encore souvent à proximité du point d'insertion du pédicelle). La croissance du *Mermis* provoquerait la

<sup>(1)</sup> RENNIE (1926) a cependant déjà signalé chez Tipula paludosa Meigen des Mermithidæ enfermés dans une enveloppe qu'il a considérée comme étant le chorion. Le parasite immature a été appelé par cet auteur Agamomermis tipulæ, d'après le genre collectif créé par Stiles (1903) pour désigner les formes insuffisamment connues. J. Rennie, Proc. Roy. Phys. Soc., Edinburgh, 21, (1), p. 1-3, 1926.

distension progressive des parois du kyste; ses mouvements continuels entraîneraient leur dilacération et laisseraient seulement, en dernier lieu, la très fine membrane périphérique. Les tissus désagrégés sont digérés en partie par le parasite; on en trouve souvent des lambeaux à l'intérieur de la poche.

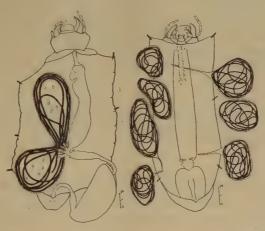


Fig. t.

Fig. 2.

Fig r. — L'enveloppe du *Tunicamermis* est retenue ici par les trachées aboutissant aux cæcums entériques et aux tubes de Malpighi d'une grosse larve d'*Amphimallon* (àgée de plus d'un an). Quelques débris cellulaires sont visibles à l'intérieur du kyste.

Fig. 2. — Petite larve d'Amphimallon (agée de 4 mois) montrant 7 kystes de Tunicamermis.

Certains présentent des pédicelles se rattachant soit à la couche sous-épidermique, soit à l'estomac.

Certains Vers blancs contiennent jusqu'à 7 Nématodes enfermés chacun dans une tunique spéciale se rattachant en un point particulier (fig. 2). Ce Mermis peut cohabiter avec une autre espèce très différente qui se déplace librement dans la cavité générale du même hôte. Les larves de divers Melolonthinæ sont attaquées, mais surtout celles d'Amphimallon (18 % des larves de première ou de deuxième année). Les larves du deuxième âge de Melolontha (écloses en juillet de la même année) étaient parasitées à raison de 2,7 % seulement.

Contrairement à ce qui s'observe avec d'autres Mermis (2), le corps adipeux de l'hôte reste presque intact. Le Nématode est visible de l'extérieur lorsqu'il se trouve situé entre l'épiderme et la panse rectale, mais il s'étale peu, ses mouvements étant limités par les parois du kyste.

Le parasite de couleur blanche, atteint des longueurs comprises entre 80 et 350<sup>mm</sup>. Il est particulièrement mince (180 à 330<sup>μ</sup> de diamètre). Le rapport de De Man (α = longueur/diamètre) est très élevé, il varie entre 500 et 1000.

<sup>(2)</sup> A. COUTURIER, P. V. 8° Congr. Inter. Entom., Stockholm, 1950, p. 637-639 et Annales Épiphyties, 1950, p. 13-37.

L'extrémité postérieure de la larve est arrondie ainsi que celle de l'adulte. Nous n'avons rencontré jusqu'à présent que des femelles. Les plus précoces, maintenues dans du sable humide, ont mué deux mois après leur sortie de l'hôte. L'organe de ponte fait saillie un peu en avant du milieu du corps. Les œufs, visibles dans l'oviducte, sont très petits, ils mesurent seulement 15<sup>µ</sup> de diamètre.

En attendant la description complète, nous proposons de donner à ce Mermithidæ le nom générique de *Tunicamermis*. Il pourra devenir le type d'une nouvelle sous-famille. Le nom d'espèce *melolonthinarum* indique les hôtes susceptibles de l'héberger.

BIOLOGIE. — Étude expérimentale de l'adaptation chromatique chez le phasme, Carausius morosus, Br. Note de M<sup>me</sup> Marie Dupont-Raabe, présentée par M. Louis Fage.

Le phasme, Carausius morosus, Br, présente, fait assez exceptionnel chez les insectes, une adaptation chromatique physiologique, qui consiste en un changement de couleur rapide, survenant à la tombée de la nuit. Ce changement de couleur résulte de la migration de granules pigmentaires à l'intérieur des cellules hypodermiques. Les auteurs précédents ont montré que la migration en direction proximale, soit en position d'obscurité, est commandée par une substance sécrétée dans la région antérieure de l'animal, en réponse à des excitations lumineuses ou à d'autres excitations périphériques. Je rendrai ici brièvement compte des principaux résultats, qui me permettent de préciser le lieu de sécrétion de l'hormone pigmentaire.

Interventions opératoires. — L'ablation des corpora cardiaca-allata, du ganglion frontal, ou la section des connectifs entre le cerveau et le ganglion frontal, ne modifie en rien les migrations pigmentaires, qui ne sont donc réglées ni par le système nerveux sympathique, ni par les organes glandulaires spécialisés. Après ablation des lobes optiques, ou section entre le cerveau et les lobes optiques, les animaux réagissent de façon variable; les uns gardent pendant quelques jours un rythme chromatique normal, d'autres restent continuellement soit en adaptation obscurité, soit en adaptation lumière; mais il est toujours possible de provoquer un assombrissement maximum par excitation électrique du cerveau. La sécrétion hormonale ne s'effectue donc pas au niveau des lobes optiques et, de plus, elle peut subsister en l'absence d'excitations périphériques. Par contre, l'ablation du cerveau supprime définitivement l'adaptation obscurité. On ne peut alors provoquer l'assombrissement des animaux par aucun excitant habituel: obscurité, humidité de l'air, anesthésie, ni par excitation électrique à différents niveaux de la chaîne nerveuse. Il semble donc que dans ce cas l'élément sécréteur lui-même a été éliminé.

Si l'on interrompt la transmission des influx nerveux entre la tête et le

reste du corps par section de la chaîne nerveuse ventrale à des niveaux différents, ou par ablation de ganglions ventraux, l'adaptation chromatique continue à se produire normalement, bien que ces opérations soient suivies de paralysie et de mort rapide; mais, fait remarquable, l'ablation du ganglion sous-œsophagien ou simplement la section des commissures entre le cerveau et le ganglion sous-œsophagien entraîne une suppression de l'adaptation chromatique comparable à celle que l'on obtient après ablation du cerveau. Il n'est alors plus possible d'obtenir la migration des pigments en direction proximale, ni par les facteurs externes, ni par l'excitation électrique du cerveau, qui cependant est intact. C'est donc que le ganglion sous-œsophagien joue, comme le cerveau, un rôle important, dont la nature sécrétoire, ou plus probablement de contrôle nerveux, ne peut encore être précisée.

Injections d'extraits. Implantations d'organes. — L'emploi d'injections d'extraits et d'implantations d'organes permet de confirmer l'hypothèse d'une sécrétion hormonale localisée dans le cerveau. En effet, par greffe du cerveau ou par injection d'extrait de cerveaux on provoque un assombrissement maximum des animaux normaux, et également des animaux qui se trouvent en adaptation lumière permanente par ablation du cerveau ou du ganglion sous-œsophagien. Les extraits sont actifs à de faibles concentrations, telles que deux cerveaux par centimètre cube, soit 1/20 de cerveau injecté par individu; on obtient même des réactions en injectant simplement du liquide physiologique dans lequel les cerveaux ont été laissés à macérer. L'activité du cerveau est donc considérable. Le principe actif ne semble pas être sécrété dans la pars intercerebralis, car les extraits de pars intercerebralis seule, mêmes assez concentrés, ont une activité faible ou nulle. Les extraits de corpora allata, de lobes optiques, de ganglions frontaux, de muscles ne provoquent aucune réaction. Notons cependant que les implantats et les extraits de ganglions sous-œsophagiens, mais également de ganglions ventraux et de corpora cardiaca montrent une certaine activité, qu'il est actuellement difficile d'expliquer puisque l'ablation de ces derniers organes n'entraîne pas de répercussion sur l'adaptation chromatique.

Si l'on cherche à établir des rapprochements entre la substance active des insectes et celles d'autres groupes, on voit que les hormones pigmentaires de vertébrés, adrénaline et intermédine, sont sans effet sur le *Carausius*; par contre, l'hormone pigmentaire des crustacés semble très active. Les extraits de cerveaux de larves de Corèthres provoque l'assombrissement des Phasmes, tout comme les extraits de cerveaux de Phasmes provoquaient l'étalement des chromatophores des Corèthres (¹) (²). La substance active

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 228, 1949, p. 130-132.

<sup>(2)</sup> Arch. de Zool. expér. et génér., 86, 1949, Notes et revues, 1.

est peut-être la même. Il est remarquable de constater que, chez ces deux insectes possédant une adaptation chromatique, les mécanismes physiologiques présentent de grandes analogies et que la sécrétion semble se faire dans l'un et l'autre cas au niveau du cerveau.

Conclusion. — L'hormone qui provoque la migration des pigments hypodermiques du Phasme en position d'obscurité semble sécrétée dans le cerveau. Ni les corpora cardiaca-allata, ni le système sympathique n'interviennent normalement dans l'adaptation chromatique, qui persiste également après interruption de la chaîne nerveuse ventrale. Mais il est indispensable, pour que cette sécrétion se produise, que le cerveau et le ganglion sous-œsophagien soient présents et que leurs connexions soient intactes. Ont-ils tous deux un rôle équivalent, ou est-ce le cerveau seul qui possède une fonction sécrétrice, inhibée lorsque les influx venant du ganglion sous-œsophagien sont interrompus? C'est une question à laquelle on ne peut répondre encore actuellement.

BIOLOGIE. — Sur la présence et le rôle de l'acide hyaluronique dans certaines glandes des Polychètes tubicoles. Note de M. René Defretin, transmise par M. Louis Fage.

La présence d'acide hyaluronique est montrée dans certaines glandes d'Annélides polychètes tubicoles; son absence est signalée chez *Phyllodoce laminosa*. L'acide hyaluronique semble être le facteur de durcissement des mucoprotéides constitutives des tubes.

Des recherches antérieures (¹), (²) m'ont permis de déceler la présence d'acide glycuronique parmi les constituants du groupement prosthétique glucidique des mucoprotéides formant les tubes de divers Polychètes. J'ai été amené depuis à tenter d'identifier les acides uroniques dans les glandes à mucus.

Pour la démonstration histochimique de l'acide hyaluronique j'ai eu recours à la technique de Hale (³); le contrôle par la hyaluronidase, extraite des testicules du taureau, a été réalisé. Corrélativement la réaction métachromatique au bleu de toluidine, celle du mucicarmin, celles de Bauer, de Gomori pour les polysaccharides m'ont fourni d'utiles précisions sur les activités glandulaires.

Chez Nereis irrorata Malmgren, les petites glandes azurophiles et métachromatiques tégumentaires semblent dépourvues d'acide hyaluronique, tandis que les longs boyaux glandulaires, groupés sur le bord dorsal de la

(3) Nature, 157, 1946, p. 802.

<sup>(1)</sup> C. R. Soc. biol., 143, 1949, p. 1208.

<sup>(2)</sup> C. R. Soc. biol., Lille, 13 juillet 1950 (sous presse).

rame dorsale du parapode, donnent une réaction positive particulièrement accusée. J'ai montré antérieurement (¹) que ces dernières sont rebelles aux réactifs habituels des mucines. L'acide hyaluronique est également décelable dans les importantes masses pigmentées, riches en urates et débris pycnotiques, qui flottent dans le cœlome des Hétéronereis et j'en ai observé sous une forme diffuse dans le cytoplasme des ovocytes.

Chez l'Eunicide Hyalinœcia tubicola O. F. Muller, les segments antérieurs présentent des glandes volumineuses plongeant dans le cœlome et s'ouvrant au niveau des bourrelets latéraux ventraux. La réaction y est fortement positive dans certains éléments cellulaires, tandis que le reste de la glande ne présente aucune trace d'acide hyaluronique.

Chez le Maldanide Leiochone clypeata Saint-Joseph, de nombreuses petites glandes tégumentaires disséminées dans la ceinture glandulaire des segments antérieurs se colorent avec une intensité notoirement plus faible (toutes conditions techniques égales) que dans les espèces déjà citées. On sait que le tube de cette annélide, formé de grains de sable agglutinés, est particulièrement friable.

Les bourrelets glandulaires de *Petaloproctus terricola* Quatrefages, autre Maldanide, montrent des cellules mucifères fortement colorables par le ferrocyanure ferrique et surtout au voisinage des soies.

Pectinaria (Lagis) Koreni Malmgren, présente des cellules à réaction faiblement positive au niveau de ses épais bourrelets glandulaires et l'on observe des cellules particulièrement riches en acide hyaluronique dans la région située sous la lèvre inférieure. On sait, depuis les observations de Watson (5), que la Pectinaire forme son tube grâce à la sécrétion de ce « building organ ». La paire de glandes ovoïdes contenue dans les premiers segments est totalement dépourvue d'acide hyaluroniqué.

Lanice conchilega Pallas montre, au niveau de ses premiers segments, des bourrelets glandulaires à réaction positive; mais l'importante glande qui flotte dans la région antérieure offre une coloration dont l'intensité croît progressivement vers l'avant, pour atteindre son maximum dans la région céphalique.

Chez Spirographis Spallanzanii Viviani, les glandes du péristomium sont riches en acide hyaluronique tandis que les bourrelets glandulaires segmentaires ont une réaction plus discrète. L'important tissu de soutien, hyalin, d'aspect cartilagineux, que l'on trouve localisé dans la collerette et les premiers métamères, se colore avec uniformité par le ferrocyanure et témoigne d'une concentration faible mais constante en acide hyaluronique dans toute son étendue.

<sup>(4)</sup> Ann. Inst. Océan., 24, 1949, p. 235.

<sup>(5)</sup> Trans. Liverpool Biol Soc., 42, 1928, p. 25.

Chez Myxicola infundibulum Renier, dont le tube épais, translucide, mais consistant, se régénère si facilement, j'ai observé d'innombrables cellules glandulaires offrant une énergique réaction positive dans la couche épidermique.

J'ai recherché également si l'acide hyaluronique était présent dans les glandes à mucus de Polychètes ne formant pas de tubes. Aricia Latreillii Audouin et M. Edwards n'offre que de très rares cellules tégumentaires à réaction faiblement positive. Phyllodoce laminosa Savigny, dont la capacité de production de mucus est considérable, présente des cirres foliacés bourrés de glandes; celles-ci semblent totalement dépourvues d'acide hyaluronique.

Chez les espèces examinées les observations rassemblées montrent que l'acide hyaluronique n'est présent que dans certaines catégories glandulaires; on l'y trouve dans les zones participant à la confection des tubes. Or on sait que l'acide hyaluronique est responsable de la consistance du collagène, du cartilage, etc. L'absence de cet acide chez la *Phyllodoce* dont la mucine reste filante, sa présence discrète chez *Leiochone* à tube friable, sa particulière abondance chez diverses espèces à tube résistant me conduisent à admettre qu'il joue un rôle important dans la viscosité des mucoprotéides constitutives des tubes. L'acide hyaluronique peut être considéré comme le facteur de durcissement de ces mucines.

D'autres recherches sont en cours sur l'aspect cytologique de sa sécrétion, sur sa répartition comparée avec celle des polysaccharides et sur sa détection chez les Polychètes à tube calcaire.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Autotomie et régénération chez Platynereis dumerilii (Aud. et M. Edw.). Note de M. Jean Cresp, présentée par M. Maurice Caullery.

L'existence d'une véritable autotomie ne paraît pas avoir été signalée chez les Nereis. Les sections, les traumatismes, l'action d'agents toxiques, ne déclenchent pas de réaction autotomique chez Platynereis dumerilii (forme atoque, tubicole, hermaphrodite, protandrique de Marseille). Par contre, si l'on pince le corps entre le fond d'un récipient et la lame d'un instrument non tranchant, l'animal s'agite pour s'évader de cette prise et, après un temps plus ou moins long, se rompt brusquement, un segment avant le niveau du pincement, ou, plus rarement, deux ou trois segments en avant de ce niveau. Cette rupture représente une véritable autotomie, car elle est le résultat d'un processus actif de la part de l'animal et s'effectue toujours exactement à la limite de deux segments. L'occlusion de la plaie est immédiate, sans hémorragie ni hernie du tube digestif.

Cette autotomie est possible à tous les niveaux du corps jusqu'au 15° sétigère environ pour des individus de taille moyenne. On ne peut l'obtenir en avant de cette limite. Elle est possible à tous les âges, sauf chez des individus bourrés d'œufs à leur maximum de développement. On peut l'obtenir également dans des régénérats.

L'autotomie peut être répétée plusieurs fois sur le même individu, aussi bien dans le fragment antérieur en relation avec la tête que dans le fragment postérieur qui en est dépourvu. On peut l'obtenir aussi sur des individus décapités. Il s'agit donc d'un réflexe purement segmentaire, déclenché par une stimulation bien définie. Ce réflexe doit se réaliser sans doute dans les conditions de vie normales de l'individu, en cas d'écrasement accidentel de son tube. Très exceptionnellement cependant, j'ai pu observer une autotomie spontanée sur des individus excités par la manipulation.

Des résultats analogues ont été obtenus sur une autre espèce méditerranéenne, Nereis costæ (Grube).

La régénération postérieure de *Platynereis dumerilli*, qui se produit facilement après autotomie, s'observe également à la suite de sections pratiquées au rasoir, soit transversalement à l'intérieur des limites d'un segment, soit obliquement et intéressant plusieurs segments. J'ai comparé la chronologie des phénomènes dans les deux types de régénération, pour des animaux de même âge, sectionnés ou autotomisés au même niveau.

Dans tous les cas, la cicatrisation se réalise par une soudure de la paroi du corps avec le tube digestif, rétablissant un anus fonctionnel. La régénération débute toujours par l'apparition, en position ventrale par rapport à cet anus, des ébauches des deux urites du pygidium. Le pygidium achève sa différenciation et ses urites s'accroissent très notablement avant l'apparition de nouveaux sétigères. Le temps nécessaire pour atteindre ce premier stade de régénération est, pour des animaux sectionnés, sensiblement le double de ce qu'il est dans le cas d'animaux autotomisés. Le niveau de la section ou de l'autotomie n'influe pas sur la durée de cette première étape de la régénération. Passé ce stade, le bourgeonnement des sétigères s'effectue sensiblement à la même vitesse dans les deux cas.

La différence nette, à l'avantage des individus autotomisés, dans la durée de la première étape de la régénération (jusqu'à la différenciation du pygidium seul), est due très vraisemblablement à la facilité de la cicatrisation chez les animaux autotomisés. Cependant l'observation précise de la croissance des urites pygidiaux durant la phase de différenciation du pygidium semble indiquer aussi une différence dans l'activité de ce phénomène, à l'avantage des individus autotomisés.

Sur une section oblique, le pygidium se constitue aussi rapidement que sur une section transversale; mais les urites sont généralement asymétriques. Le bourgeonnement ultérieur complète les segments lésés par la section, avant de fournir de nouveaux sétigères.

En résumé, Platynereis dumerilii montre, en certaines circonstances, une véritable autotomie s'effectuant à la limite de deux segments. Des sections transversales ou obliques ne déclenchent pas cette autotomie. Ces sections sont l'origine d'une régénération qui, comparée à la régénération partant d'un niveau d'autotomie, est simplement retardée dans la phase de cicatrisation et de différenciation du pygidium.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Rôle de l'épiderme d'un territoire de régénération chez un tétard d'Anoures, Alytes obstetricans. Note de M. Maurice Lecamp, présentée par M. Pierre-P. Grasse.

Chez le têtard d'Anoures, à la période de développement où l'ébauche du membre postérieur est communément dénommée stade du « cône », la région du corps comportant cette ébauche (¹), territoire pelvien, peut être, pratiquement, considérée comme formée de deux plans : superficiellement, l'épiderme; au-dessous, un espace lymphatique comportant différentes ébauches tissulaires, musculaires, en particulier, séparant l'enveloppe péritonéale de cet épiderme. L'ébauche du membre, entièrement extériorisée, n'est liée avec la peau que par sa base (²). Cette disposition anatomique permet d'isoler assez facilement le plan superficiel du territoire, la peau et l'ébauche qu'elle porte, d'une part, de l'ensemble sous-jacent, d'autre part.

Chez le têtard du Crapaud accoucheur, Alytes obstetricans, au stade défini précédemment, nous avons étudié le rôle de l'épiderme dans la régénération de l'ébauche du membre postérieur après son ablation totale. A cet effet, entre deux animaux du même âge, conservés dans des conditions identiques, l'épiderme du territoire pelvien de l'un et l'épiderme de la tête de l'autre ont été échangés.

Chez un têtard, dans la région pelvienne, la peau est découpée au pourtour de la base de l'ébauche à une distance égale à une fois et demie le diamètre de celle-ci. Ce disque de peau, avec l'ébauche en son centre, est détaché du corps en ayant soin de ne pas prélever, avec lui, des tissus sous-jacents. Sur la tête de l'autre têtard, un disque de peau de même grandeur est détaché. Ils sont greffés l'un à la place de l'autre. Quand la greffe est assurée, l'ébauche du membre du greffon, d'origine pelvienne, sur tête, est très largement supprimée; au centre du greffon, d'origine céphalique, en région pelvienne, une ouverture

<sup>(1)</sup> Cette région régénère très aisément l'ébauche supprimée totalement, laquelle développe ultérieurement un membre normal.

<sup>(2)</sup> En réalité, à l'intérieur de l'espace lymphatique, partant de la base de l'ébauche, une traînée de cellules indifférenciées forme une jonction avec les différentes ébauches de la région.

est pratiquée, de grandeur équivalente à celle faite par la suppression d'une ébauche supposée à cet emplacement. Par ailleurs, sur ce même animal, l'ébauche symétrique est supprimée à titre de témoin (3).

Sur 48 greffes pratiquées sur la tête, dans 44 cas, la peau du territoire pelvien n'a pas régénéré l'ébauche du membre. Seules des réactions épidermiques se sont manifestées. Elles comportent des boursoufflures variées plus ou moins importantes qui, pour la plupart, disparaissent progressivement. Dans 4 cas, on observe la présence, sous la peau, d'une petite masse opaque correspondant à des tissus sous-jacents prélevés, en même temps, lors de la greffe. De ces 4 greffons, se développent 3 membres de latéralité conforme à celle de leur origine et normaux; le 4° présente des doigts incomplètement développés.

Sur 44 greffes de peau de tête en territoire pelvien, dans 35 cas, il y a régénération d'une ébauche qui se développe en un membre normal et un anormal. Les 8 autres cas ne donnent aucune régénération. Dans cette série d'expériences, le greffon de peau, lors de son implantation, est boursoufflé, détaché des tissus sous-jacents, il ne se modèle pas sur le creux pelvien, il n'en épouse la forme que progressivement. Ces particularités expliquent le retard constaté dans la régénération des ébauches eu égard aux témoins, il est en moyenne de 25 jours. Dans les 8 cas où la régénération ne se produit pas, le greffon reste relativement gonflé, des ouvertures répétées, en son centre, ne modifient pas la situation. Sous cette boursoufflure, remplie de lymphe, il n'y a pas accumulation d'éléments régénérateurs, comme le montre un examen histologique.

De cet ensemble, il se dégage que l'épiderme seul, du territoire pelvien, sur la tête, ne peut régénérer l'ébauche du membre. Cette régénération ne s'effectue qu'en présence de tissus sous-jacents qui, normalement, font partie du territoire. Une faible quantité de ceux-ci est suffisante, la totalité de la couche profonde du territoire n'est pas indispensable.

D'autre part, en situation pelvienne, le territoire comportant un épiderme étranger conserve le pouvoir de régénérer l'ébauche, mais il est nécessaire que ce nouvel épiderme entre en contact avec les plans plus profonds de la région. La reconstitution de la forme est, pour une part, conditionnée par une régulation préalable des relations entre les constituants du territoire. L'ensemble des tissus sous-jacents, qui sont dérivés du mésoderme de l'embryon, conservent de leur origine, chez le têtard, un potentiel morphogénétique prépondérant.

<sup>(3)</sup> Accessoirement, nous signalons que, d'uné part, la suppression de l'ébauche et, d'autre part, l'ouverture dans la peau de la tête sont aussi réalisées préalablement à l'échange des greffons. Les résultats ne se distinguent pas de ceux du mode expérimental précédent.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — La croissance des régénérats au cours des deux derniers âges de la phase larvaire chez le Phasme (Carausius morosus Br.).

Note de M. André Voy, présentée par M. Pierre P. Grassé.

La variation de la croissance des régénérats conduit à partager le cycle des deux dernières intermues de la phase larvaire du Phasme en trois périodes successives : la 1<sup>re</sup> permet la régénération, la 2<sup>e</sup> la cicatrisation seulement; la 3<sup>e</sup>, marquée par l'absence d'activitè morphogénétique, coïncide seule avec la 3<sup>e</sup> phase du cycle déduit de la courbe de croissance pondérale.

L'amputation par autotomie, à la suture trochantéro-fémorale, des pattes antérieure et moyenne de *Carausius morosus* Br. a été provoquée par une section dans la portion distale du fémur. Presque toutes les interventions ont déterminé l'autotomie; les rares cas (2 %) où celle-ci n'a pas suivi la blessure, n'ont pas donné de régénérats à la mue suivante.

Les durées des deux derniers âges de la phase larvaire [d'environ 18 à 19 jours dans les conditions des expériences (1)] n'étaient pas sensiblement modifiées par ces amputations. Celles-ci ont été pratiquées systématiquement de jour en jour au cours des 5° âge (M5-M6) et 4° âge (M4-M5) larvaires.

Dernière intermue de la phase larvaire, 5° âge (M5-M6). — Les expériences ont porté sur une soixantaine d'individus.

1° Si l'amputation est faite moins de 5 jours avant la mue pré-imaginale (M6), aucun régénérat n'apparaît au moment de celle-ci; le moignon montre une section seulement obturée par un caillot sanguin. Cette dernière période coı̈ncide avec la 3° phase du cycle déduit de la courbe de croissance pondérale (2).

2° Si l'amputation est pratiquée plus de 5 jours et moins de 9 à 10 jours avant cette même mue (M6), celle-ci libère un moignon dont le trochanter légèrement réduit montre une cicatrice convexe sous laquelle paraît se former un blastème.

3° Si l'amputation a lieu moins de 8 à 9 jours après la mue M 5, la mue préimaginale (M 6) libère une patte de régénération atypique à tarse tétramère, d'autant plus longue que l'opération a été plus précoce, maxima si celle-ci suit immédiatement l'exuviation (M 5). Cette longueur s'annule brusquement dès le 9° jour. Cette 1° période du cycle, d'une durée de 8 jours pour une intermue de 18 à 19 jours, varie de 6 à 10 jours quand celle-ci passe de 14 à 32 jours. La limite entre la 1° et la 2° période se situe au milieu de la « phase de croissance pondérale » et n'influe pas sur son taux.

La comparaison des articles de la patte atypique à ceux de la patte normale symétrique permet d'apprécier la valeur de l'activité de la croissance des

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 229, 1949, p. 351.

<sup>(2)</sup> *Ibid.*, 231, 1959, p. 246.

régénérats. Les nombres trouvés, pour la patte antérieure, montrent, pendant toute cette 1<sup>re</sup> période, une réduction maxima dans le fémur et le tibia d'une part, dans l'article indivis (3<sup>e</sup> et 4<sup>e</sup> soudés) du tarse d'autre part (les articles restants de la patte, hanche, trochanter, marquent une réduction correspondant aux phénomènes de morphallaxis dont ils sont le siège); cette réduction ne se produit plus pendant la 3<sup>e</sup> période du cycle de l'intermue.

La fin de la 1<sup>re</sup> période correspond, comme dans le cas de l'intermue préimaginale (3), au début du décollement de l'ancienne endocuticule.

La 3° période du cycle paraît correspondre à la 2° période d'inactivité précédant le rejet de la carapace trouvée par Abeloos (\*) chez Carcinus.

Avant dernière intermue de la phase larvaire, 4° âge (M4-M5).

Les amputations pratiquées dans des conditions identiques sur une cinquantaine d'individus ont conduit aux mêmes divisions du cycle de l'intermue. Les valeurs du pouvoir régénérateur, maxima et minima au début et à la fin de la 1<sup>re</sup> période, comparables à celles du 5<sup>e</sup> âge larvaire, sont cependant légèrement supérieures. Le « pouvoir régénérateur » semble donc diminuer à mesure que l'on se rapproche de la phase pré-imaginale, au cours de laquelle il devient très faible (quelques 1/100 de la patte normale). Cette variation quantitative du pouvoir régénérateur confirme la distinction de deux phases dans le développement post-embryonnaire.

Si le cycle de l'intermue pré-imaginale n'a pu être partagé qu'en deux périodes (2), cela tient à la très faible valeur du pouvoir régénérateur qui masque le passage de la 1<sup>re</sup> à la 2° période du cycle.

Pour les deux derniers âges de la phase larvaire, il existe donc une période de « régénération initiale » comparable quant à sa durée et sa puissance, terminée par un seuil critique, qui montre bien le caractère discontinu du pouvoir régénérateur.

Tableau.									
					Ta3 et Ta4				
Articles.	Ha.	Tr.	Fm.	Tb.	Ta1.	Ta 2.	soudés.	Ta5.	
5º âge.									
Régénér. maxima (%)	75	78	26	24	49	44	19	51	
» minima (%)	79	73	15	15 .	23	16	6	26	
₄e âge.									
» maxima (%)	67	65 ·	35	31	49	48	20	65	
» minima (%)	66	64	15	15	24	22	7	25	

Valeurs maxima et minima du pouvoir régénérateur, pour la patte antérieure; 5° et 4° âges larvaires; base de référence : patte symétrique intacte. Ha, hanche; Tr, trochanter; Fm, fémur; Tb, tibia; Ta1, Ta2, Ta3, Ta4, Ta5, 1° à 5° articles du tarse.

<sup>(3)</sup> Ibid., 231, 1950, p. 377.

<sup>(\*)</sup> C. R. Soc. Biol., 112, 1933, p. 1613.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Obtention enzymatique de peptones, protéolysats et autolysats dans des conditions pratiques éliminant les développements microbiens. Note de MM. André Beaune et Roger Periat, présentée par M. Maurice Javillier.

Le développement de micro-organismes entraînant, soit la production de phénomènes de putréfaction, soit, si la contamination est plus discrète, la formation de diverses substances toxiques ou pyrétogènes provenant de la dégradation des acides aminés, est un des obstacles rencontrés dans la réalisation pratique d'une hydrolyse enzymatique suffisamment poussée des matières protéiques. L'autolyse des tissus animaux se heurte à des difficultés de même ordre; le prélèvement aseptique des organes ne permet pas d'éliminer absolument le développement microbien.

De nombreux procédés ont été mis en œuvre dans le but de pallier en partie à ces inconvénients :

a. l'addition d'antiseptiques (chloroforme, toluène, fluorures, cyanures, etc.) aux milieux d'hydrolyse ou d'autolyse;

b. des conditions opératoires particulières; choix d'une température relativement élevée de digestion, moins favorable à la multiplication des microorganismes;

c. des soins spéciaux apportés à la récolte des glandes ou à la préparation des agents d'hydrolyse.

Aucun de ces procédés ne fournit de résultats constants; certains présentent des inconvénients évidents.

Au cours de recherches scientifiques et techniques sur l'hydrolyse des matières protéiques, nous avons mis en œuvre une méthode qui permet d'assurer, dans des conditions satisfaisantes, les processus de digestion enzymatique des matières protéiques et des tissus animaux, en éliminant de façon pratiquement constante le développement des micro-organismes. Cette méthode réside dans l'addition au milieu de digestion, d'une association d'an antiseptique volatil (chloroforme ou toluène) et de deux antibiotiques : pénicilline et streptomycine (¹); cette association s'est révélée sans influence inhibitrice très sensible sur les processus enzymatiques; les doses utilisées varient avec la nature et la quantité de matières premières mises en œuvre, ainsi qu'avec la durée de digestion; l'expérimentation a montré la nécessité de l'emploi simultané des trois substances énumérées.

<sup>(1)</sup> Divers auteurs, en particulier Pires et coll. (C. R. Biol., 143, 1949, p. 1626), Gosse et Martin (Presse Médicale, 1950, p. 1270) ont utilisé soit la streptomycine seule, soit la streptomycine associée à la pénicilline, dans les cultures de tissus ou pour la survie de certains organes.

Nous avons préparé à l'aide de cette technique des peptones, des protéolysats, des autolysats.

Le mode opératoire utilisé est le suivant : on met à digérer en milieu aqueux la protéine, en présence de pancréas frais ou congelé ou bien de pancréatine, dans un récipient stérile à la température de 40°. Pour la préparation des autolysats on broic le tissu ou l'organe à traiter, et l'on dilue dans de l'eau ou du sérum physiologique. On ajoute au milieu du chloroforme : 2 à 4 °/00; de la pénicilline : 5000 à 10 000 U.O. °/00; de la streptomycine 5 à 10° 0/00. La durée de digestion est de 24 à 48 heures pour les peptones, 5 à 7 jours pour les protéolysats, 2 à 10 jours ou plus pour les autolysats. Après ébullition et filtration, les digestés sont concentrés et séchés.

L'hydrolyse pancréatique de la caséine effectuée suivant cette technique, conduit à l'obtention de protéolysats dont 72 % de l'azote est de l'azote aminé libre. Ce dernier est déterminé par la méthode de Sörensen (2).

Les peptones et les protéolysats obtenus se montrent sans action sur l'intestin isolé de cobaye et sur la pression artérielle du chien chloralosé, à la dose de o<sup>s</sup>,10 par kilogramme d'animal; les autolysats sont également dépourvus d'action sur l'intestin isolé du cobaye.

L'intérêt de la technique d'hydrolyse décrite est de permettre, grâce à l'élimination de tout développement microbien :

1º l'utilisation, comme agents d'hydrolyse, de préparations industrielles quelconques, ou d'organes animaux récoltés sans précautions spéciales et en particulier l'emploi d'organes congelés, ainsi que le prélèvement non aseptique des tissus destinés à l'autolyse;

2° la possibilité d'allonger la durée de la digestion et d'augmenter la quantité d'agent fermentaire, de telle sorte qu'on peut obtenir, dans certains cas, une hydrolyse très poussée des protéines (N aminé/N total = 0,72).

3º l'obtention directe, sans purifications ultérieures dans la plupart des cas, de produits finaux (peptones, protéolysats, autolysats) caractérisés par : a. la constance de leur composition, spécialement une teneur fixe en acides aminés libres; b. leur pureté : ils sont en effet exempts de produits de dégradation des acides aminés provenant du métabolisme microbien.

Il devient dès lors possible d'étudier, en particulier du point de vue physiologique, pharmacodynamique et bactériologique, les propriétés des produits d'hydrolyse des protéines, sans être gêné par des substances inopportunes.

<sup>(2)</sup> Les données expérimentales détaillées se rapportant à la technique mise en œuvre, ainsi que les caractéristiques physico-chimiques et physiologiques des produits obtenus seront publiées dans des mémoires ultérieurs.

BACTÉRIOLOGIE. — La lysogénéité, facteur qui conditionne l'appartenance des bacilles paratyphiques B aux différents types de Felix et Callow. Note de MM. PIERRE NICOLLE et YVES HAMON, transmise par M. Émile Roubaud.

Parmi les types de S. paratyphi B déterminés par la méthode de Felix et Callow, nous avons trouvé 3 types non lysogènes et 7 lysogènes. Les types lysogènes ont pu être préparés artificiellement à partir de l'un ou l'autre des types non lysogènes par contamination avec les phages extraits des types lysogènes. Chacun des types non lysogènes apparaît donc comme le chef de file d'une famille de types.

On sait en quoi consiste la méthode de Felix et Callow pour la détermination de Salmonella paratyphi B au moyen des bactériophages. D'après ces auteurs, les bacilles paratyphiques B possèdent un antigène comparable à celui du Bacille typhique. Par adaptation de phages doués d'affinité spécifique pour cet antigène à différentes souches de S. paratyphi B, ils ont obtenu plusieurs préparations bactériophagiques qui lysent spécifiquement, chacune, un type de ce bacille. Les types actuellement connus sont au nombre de 10. Ce sont les types 1, 2, 3a, 3a1, 3b, B. A. O. R., Beccles, Taunton, Dundee et Jersey. Il faut y ajouter un groupe, le groupe Z qui comprend sans doute quelques types encore inconnus. Chaque type subit : 1° la lyse confluente (¹) avec le phage homologue, et 2° des lyses partielles ou nulles avec les phages hétérologues, suivant un schéma à peu près constant.

La stabilité remarquable des types de S. paratyphi B confère à la méthode de détermination des types, ou lysotypie (2) un très grand intérêt épidémiologique.

Nous nous sommes demandé quelles pouvaient être les causes de cette diversité des types de bacilles en tous points identiques, par ailleurs, dans leurs caractères morphologiques, culturaux, biochimiques et sérologiques.

La très grande fréquence de la lysogénéité, dans cette espêce, nous a conduit à penser que la présence de phages, qui dans les conditions habituelles rendent les bacilles résistants, non seulement à leur propre action, mais aussi à celle de phages apparentés, intervenait peut-être pour déterminer les différences constatées dans la gamme de sensibilité aux bactériophages spécifiques des types. Plusieurs auteurs avaient, avant nous, effleuré ce problème, mais aucune étude systématique n'avait été entreprise.

Les résultats que nous avons obtenus par l'étude de la gamme d'activité et des propriétés sérologiques des phages extraits des souches lysogènes nous permettent d'affirmer que la lysogénéité est l'une des causes, certainement même la principale, qui conditionnent la diversité des types, chez S. paratyphi B. Nous avons vu, en effet, que ces bacilles se présentent, sous le rapport de la lysogénéité, dans plusieurs états. Pour un type donné, cet état est constant. Il est défini par : 1° l'absence ou la présence de pouvoir lysogène, 2° le nombre des phages présents, 3° la qualité de ces phages.

<sup>(1)</sup> Dans la couche bactérienne, sur gélose, les plages sont tellement rapprochées qu'on n'en distingue plus les limites. C'est la lyse confluente.

<sup>(2)</sup> P. NICOLLE, A. JUDE et R. BUTTIAUX, Ann. Inst. Pasteur, 79, 1950, p. 246.

Il y a donc des types non lysogènes: 1,3a et 3b. Il y a des types lysogènes à un phage: 2,3a (moins 3b) (3), 3a I (groupe B. 1305), B.A.O.R., et certaines souches du groupe Z. Il y a ensin des types lysogènes à 2 phages. Dans cette catégorie, l'un des phages peut être seul à compter pour l'appartenance au type. C'est le phage déterminant: 3a I (groupe B. 624) et Beccles. L'autre est indifférent. Ou bien, les 2 phages sont nécessaires: Taunton et Dundee.

La contre-épreuve du rôle déterminant des phages de lysogénéité dans l'appartenance aux divers types a été réalisée en infectant les trois types non lysogènes avec les phages extraits des types lysogènes. Nous avons ainsi obtenu : 1° des souches donnant à la lysotypie des schémas atypiques, et 2° des souches donnant les schémas des types naturels,  $\Lambda$  partir du type 1, il a été possible de préparer le type 2 par l'action du phage extrait du type 2; à partir du type 3  $\alpha$ , les types 3  $\alpha$  (moins 3  $\alpha$ ) et 3  $\alpha$  I, par l'action des phages extraits des types homologues; à partir du type 3  $\alpha$ , les types B. A. O. R., Beccles, Taunton et Dundee, respectivement par l'action du phage extrait du type B. A. O. R., du phage primaire extrait du type Beccles, des phages primaires et secondaires extraits des types Taunton et Dundee.

Ces résultats nous montrent que les types lysogènes, du moins ceux que nous avons préparés artificiellement, peuvent être répartis en trois familles dont chacune a comme chef de file l'un des trois types non lysogènes.

Les types artificiels ainsi créés n'ont pas la stabilité des types naturels: sous l'effet du formol, ils perdent parfois leur lysogénéité et retrouvent en même temps la sensibilité de leurs types de base aux bactériophages de la lysotypie.

La lysogénéité, dans ses divers états, explique partiellement les différences de lysosensibilité présentées par les types lysogènes. Cependant elle n'explique pas l'existence des 3 types non lysogènes pour lesquels il faut admettre un facteur plus intimement bactérien.

MICROBIOLOGIE. — Rôle régulateur de l'oxygène dans l'utilisation de l'azote nitrique par les bactéries aérobies strictes. Note de M. MAURICE LEMOIGNE, M<sup>110</sup> REGINA TINELLI et M. PAUL BRECHOT, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Les bacilles aérobies stricts qui peuvent, au contact de l'air, utiliser l'acide nitrique comme aliment azoté, sans dégagement d'azote, sont rangés en deux groupes (1). Les bactéries du premier groupe ne réduisent que la quantité de nitrate nécessaire à la synthèse de leurs protides (Bacillus megatherium). Leur développement dans un milieu où la source d'azote est uniquement nitrique,

<sup>(3)</sup> Désignation provisoire d'un type nouveau que nous croyons avoir individualisé.

<sup>(1)</sup> M. LEMOIGNE, R. GAVARD, M. CROSON et M. LE TREIS, Ann. I. P., 73, 1947, p. 725.

est impossible quand la tension de l'oxygène est trois fois supérieure à la tension

de ce gaz dans l'air (2).

Dans l'autre groupe (Bacillus subtilis), dans les conditions habituelles de culture, l'attaque du nitrate dépasse grandement les besoins correspondant à la synthèse des protides. Le milieu s'enrichit en nitrites, qui disparaissent peu à peu et en ammoniaque qui s'accumule (¹). L'équilibre entre la réduction du nitrate et la synthèse des protides, parfait avec B. megatherium, n'existe plus dans la cas de B. subtilis.

Nous avons recherché si, en augmentant l'aération des cultures de B. subtilis,

on pouvait régulariser l'attaque des nitrates.

Les cultures sont faites à 30° en milieu minéral glucosé contenant 140<sup>ms</sup> d'azote nitrique par 100<sup>cm³</sup> (¹) et dans des conditions différentes d'aération. Les analyses sont faites avec des cultures en période de croissance.

				Age de la	N en			
e: Essais	s. Conditio	ons d'aération.	Milieu	culture en heures.	N - nitreux.	N ammo- niacal.	N orga- nique.	$\mathbf{N}_r/\mathbf{N}_p$ .
1. ( 2. (	Boîte de Roux	debout		. 48 -	I 2	25 30	8 ,	4; 25 3, 00
3. {	Erlenmeyer ) de 11	agité	001	{ 21 { 45	• 17 o	60 87	34 49	3, 26 $2, 77$
4. 5.	Ballons de 31	dans aird	50	30	0	2 8	49 51	1,04
6. 7.	agités	dans $O_2(459^{mm} Hg)$ . dans $O_2(612^{mm} Hg)$ .	50 50	144 168	o au	o icu <b>ne</b> cu	traces	_

Quand l'aération est faible (essai 1), la culture est peu importante, mais la réduction est relativement grande; le rapport entre l'azote réduit et l'azote protéique  $(N_r/N_p)$  est supérieur à 4. Quand l'aération est meilleure (essai 3), le développement est très beau, mais il y a encore déséquilibre et la réduction du nitrate est plus importante qu'il n'est nécessaire  $(N_r/N_p=3)$ . Ce sont là les conditions habituelles de culture. Avec B. megatherium ce rapport est alors égal à 1. Quand l'aération devient plus intense (essais 4 et 5), le développement reste très beau, mais on ne trouve ni azote nitreux, ni azote ammoniacal en quantités appréciables. Nous avons vérifié que l'azote qui n'est pas transformé en azote protéique, reste à l'état nitrique. Le rapport  $N_r/N_p$  tend vers 1.

Enfin quand on remplace l'air par l'oxygène, le développement est retardé et même complètement inhibé quand cette tension est quatre fois celle de l'oxygène dans l'air. P. P. Levine a montré que, sur bouillon de viande gélosé, B. subtilis peut parfaitement se développer en atmosphère d'oxygène (3). C'est

<sup>(2)</sup> M. LEMOIGNE, M. CROSON et M. LE TREIS, Ann. 1. P., 73, 1947, p. 207.

<sup>(3)</sup> P. P. Levine, J. of Bact., 31, 1936, p. 151.

donc bien, comme dans le cas de B. megatherium, l'utilisation du nitrate qui est inhibée par l'oxygène.

Ce gaz, outre son rôle d'accepteur d'hydrogène qui pour ces bactéries strictes est capital, agit comme régulateur de la formation ou du fonctionnement du système réduisant l'acide nitrique, aussi bien dans le cas de B. subtilis que dans celui de B. megatherium. Les différences ne sont que quantitatives. Cependant, des essais sur la réduction des nitrates en acide nitreux en anaérobiose, nous font penser que le rôle direct de l'oxygène dans le mécanisme de cet équilibre n'est pas exclusif.

SÉROLOGIE. — La stabilité des protéides d'un sérum sanguin dépend de sa teneur en alexine. Note de MM. Maurice Doladilhe, Pierre Legrand, Marcel Mazille et Charles Tourneur, présentée par M. Gaston Ramon.

L'alexine n'est pas uniquement douée d'une fonction biologique; elle stabilise, en effet, les protéides du sérum sanguin contre l'action déséquilibrante des agents précipitants. Ce n'est que lorsque l'alexine a disparu complètement que la fraction des protéides justiciable de ces agents précipitants présente le maximum de sensibilité à leur action déséquilibrante.

Il y a-t-il une relation de cause à effet entre la teneur en alexine d'un sérum sanguin et la stabilité de ses protéides c'est-à-dire leur degré de résistance à l'action déséquilibrante des agents de fractionnement? c'est le problème imprévu (1) que certaines de nos observations (2) nous ont conduits à poser.

Nous avons opéré sur les sérums sanguins de l'Homme et de quelques animaux (Bœuf, Cheval, Lapin, Cobaye), et utilisé trois agents de fractionnement : le sulfate d'ammonium, le chlorure de plomb (³) et la dialyso-électrolyse (⁴).

Une première série d'expériences a été conduite comme il suit. Dès sa sortie de l'organisme le sang est maintenu à 0° le temps nécessaire à la coagulation du caillot et à sa rétractation (3 heures, environ). Recueilli par centrifugation à grande vitesse, le sérum est réparti en trois échantillons A, B, C. A et B vont servir à des expériences quasi immédiates, C à des expériences s'étageant, au contraire, dans le temps. On maintient A et C à 0°; A n'y restera que 30 minutes, temps suffisant pour que B porté à 55° perde la totalité de son alexine; C y restera un laps de temps suffisant (quelques jours) pour que toute son alexine « s'évapore ». Au cours de ce vieillissement il subira, à des inter-

<sup>(1)</sup> M. Doladilhe et M. Mazille, C. R. Soc. Biol., 131, 1939, p. 752.

<sup>(2)</sup> M. DOLADILHE, Comptes rendus, 208, 1939, p. 1439.

<sup>(3)</sup> M. DOLADILHE et P. LEGRAND, Comptes rendus, 228, 1949, p. 1383.

<sup>(4)</sup> M. MAZILLB, Thèse docteur ès Sciences, Montpellier, 1944.

valles de temps croissants, l'épreuve de précipitation en même temps que sera évaluée sa teneur en alexine. Immédiatement après l'inactivation de B, A et B sont éprouvés par l'un ou l'autre des agents précipitants cités plus haut suivant la technique des méthodes de fractionnement auxquelles ils ont donné naissance. Les résultats sont nets et toujours les mêmes, A est remarquablement stable et ne précipite pas; B au contraire précipite instantanément; quant à la stabilité de C elle diminue à mesure que décroît sa teneur en alexine. Les méthodes de fractionnement par le chlorure de plomb et la dialysoélectrolyse vont nous permettre de préciser ces résultats parce que la fraction des protéides précipitables par ces deux agents au lieu de comprendre, comme pour le sulfate d'ammonium ou les autres agents précipitants, la presque totalité de la globuline, en comprend, au contraire, l'exacte totalité. Nous savons que les propriétés anaphylactiques du sérum sanguin sont l'apanage de sa globuline à l'exclusion de l'albumine purifiée qui est anaphylactiquement inerte (5).

On pourra donc, par l'analyse anaphylactique du surnageant, vérifier s'il y reste (choc) ou non (pas de choc) de la globuline et déterminer ainsi d'une façon précise si c'est bien à partir du moment où il n'y a plus d'alexine que la

globuline est précipitée en totalité.

Le tableau donne un exemple de ces recherches pour un sérum humain fractionné par dialyso-électrolyse. Les teneurs en alexine sont évaluées, en valeur relative, par la durée d'hémolyse, par ocm³, i du sérum, de 1 cm³ d'une suspension à 5 % dans l'eau physiologique de globules rouges sensibilisés de Mouton. L'analyse anaphylactique du surnageant est faite, chez le Cobaye, par notre technique habituelle (sensibilisation par voie intra-péritonéale, injection d'épreuve par voie intra-cardiaque).

Le sérum sanguin est :

	Inactivé par	Vieilli à 0° pendant					
	chauffage.	12 h.	24 h.	48 h.	72 h.		
Durée d'hémolyse	pas d'hémolyse	45 min	60 min	2 h 3o min	{ pas d'hémolyse		
Réaction anaphylactique.	pas de choc	choc mortel	choc mortel	choc avec survie	pas de choc		

Ces résultats montrent qu'il y a bien une relation de cause à effet entre la teneur en alexine et la résistance des protéides sériques aux agents précipitants et permettent de préciser l'action physicochimique de l'alexine au sein du sérum. In vivo l'alexine assure la stabilité des protéides à la manière d'un ciment qui maintient la stabilité d'un édifice; in vitro cette action stabilisante disparaît avec elle.

Les méthodes de fractionnement des protéides sériques ne tiennent pas

<sup>(5)</sup> Doladilhe, Mazille et Legrand, Comptes rendus, 231, 1950, p. 1008.

compte de la teneur en alexine du sérum sanguin. On comprend, à la lueur de ces expériences, que si l'on ne prend pas la précaution de détruire immédiatement l'alexine par chauffage à 55°, la fraction pondérale des protéides précipitables qui sera déséquilibrée dépendra de la teneur en alexine de ce sérum au moment de l'expérience.

C'est ainsi que M<sup>me</sup> Roche (6) constatant des variations pondérales sensibles mais inexplicables de la globuline précipitée par le sulfate d'ammonium, écrit en 1936 : « le rapport albumine-globuline habituellement utilisé en clinique ne saurait avoir d'autre signification que celle d'un indice et non la valeur absolue qui lui est, en général, attribuée ».

M. Francis Tayeau et M<sup>me</sup> Micheline Florentin-Martin (7) signalent, en 1945, qu'en diluant préalablement le sérum et en ajustant son pH à 5,7, on obtient la précipitation de la totalité de la globuline précipitable par-le sulfate d'ammonium, et qu'on peut ainsi conserver au rapport albumine-globuline la valeur absolue que les médecins lui attribuent.

Ces résultats s'expliquent du fait que la dilution et l'acidification combinées détruisent très rapidement l'alexine.

La séance est levée à 16h.

L. B.

## ERRATA.

(Comptes rendus du 3 janvier 1951.)

Note présentée le 18 décembre 1950, de MM. Henri Guérin et Robert Boulitrop, Sur les arséniates mercureux et mercuriques :

Page 67, 18° ligne, au lieu de II se forme de l'anhydride arsénieux, du mercure et de l'eau, l'action de ce gaz se limitant..., lire II se forme de l'anhydride arsénieux, du mercure et de l'eau. L'oxyde de carbone ne réduit pas ces sels, l'action de ce gaz se limitant à abaisser la température de leur pyrolyse en arséniates mercuriques à 250°.

(Comptes rendus du 15 janvier 1951.)

Note présentée le 8 janvier 1951, de M. Maurice Roseau, Sur les mouvements ondulatoires de la mer sur une plage :

Page 212, bas de la page, dans la formule, au lieu de  $(-u^2)^{\frac{\pi}{2}}$ , lire  $(-u^2)^{\frac{\pi}{2}}$ .

<sup>(7)</sup> Bull. Soc. Chimie Biol., 27, 1945, p. 315.

<sup>(6)</sup> C. R. Boc. Biol., 121, 1936, p. 1022.

(Comptes rendus du 22 janvier 1951.)

Note présentée le 15 janvier 1951, de M. Maurice Roseau, Sur les mouvements ondulatoires de la mer sur une plage :

Page 305, 10° ligne, au lieu de  $f^{(n)}$  et  $f^{(-n1)}$ , lire  $f^{(n)}$  et  $f^{(n-1)}$ . 14º ligne, au lieu de i est un zéro, lire — i est un zéro.

306, 5° ligne, au lieu de

$$-e^{\gamma}\int_{1}^{+\infty}e^{-t}\mathrm{K}_{0}(k\sqrt{x^{2}+t^{2}})\,dt,$$
  $-e^{\gamma}\int_{\gamma}^{+\infty}e^{-t}\mathrm{K}_{0}(k\sqrt{x^{2}+t^{2}})\,dt.$ 

lire

$$-e^{\gamma}\int_{r}^{+\infty}e^{-t}\mathbf{K}_{0}\left(k\sqrt{x^{2}+t^{2}}\right)dt.$$

(Comptes rendus du 29 janvier 1951.)

Note présentée le même jour, de M. Marcel Laporte, M<sup>me</sup> Odette Roehrich-Goussu et M. Jacques Déjean, Application des lampes à éclairs lumière blanche: Ciné-micrographie par instantanés rapides en microscopie ordinaire et en microscopie à contraste de phase :

Page 304, 3º ligne, au lieu de Mme Odette Roerich-Goussu, lire Mme Odette Roehrich-Goussu.